

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

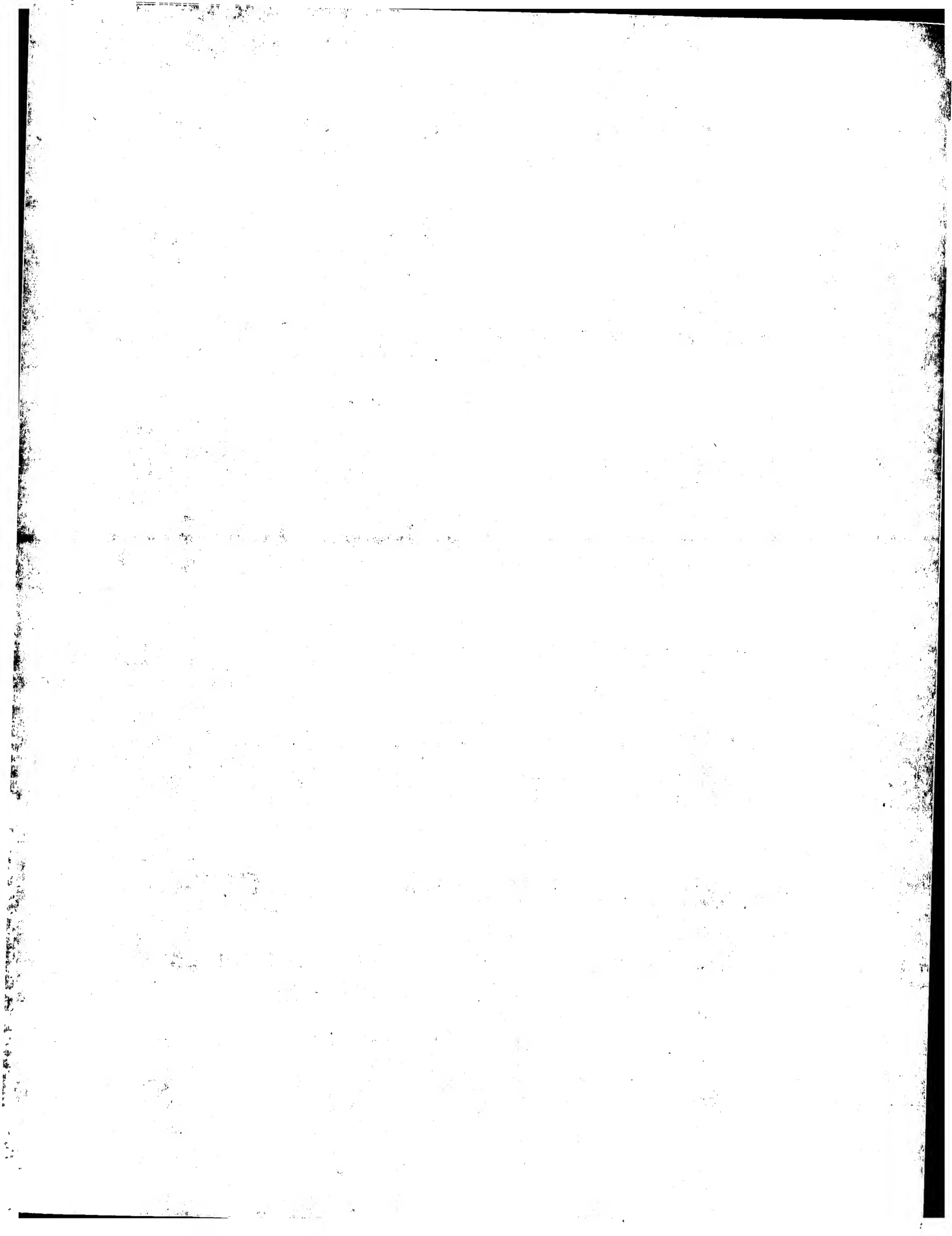
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. November 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/71626 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 5/08,
C23C 22/34

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04267

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Mai 2000 (11.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 23 084.6 20. Mai 1999 (20.05.1999) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düssel-
dorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜPPER, Stefan
[DE/DE]; Im Schanfsfeld 8, 40764 Langenfeld (DE).SANDER, Jörg [DE/DE]; Birther Str. 141a, 42549
Velbert (DE). HACKBARTH, Karsten [DE/DE]; Tier-
gartenstrasse 4, D-40237 Düsseldorf (DE). HIRSCH,
Christina [DE/DE]; Peter-Krahe-Strasse 16, D-40599
Düsseldorf (DE). LACHMANN, Veit [DE/DE]; Brücken-
schleeweg 34 b, D-40789 Monheim (DE). REESSING,
Petra [DE/DE]; Martinusstrasse 40, D-50765 Köln
(DE). SEIDEL, Reinhard [DE/DE]; Kölner Strasse 231,
D-51515 Kürten (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, KR,
PL, RU, SK, US, ZA.(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CHROMIUM-FREE ANTICORROSIVE AND ANTICORROSIVE METHOD

(54) Bezeichnung: CHROMFREIES KORROSIONSSCHUTZMITTEL UND KORROSIONSSCHUTZVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a chromium-free aqueous anticorrosive which is suitable for producing thin organic layers on surfaces of steel, metallized (e.g. galvanized or alloy-galvanized) steel and aluminum. The inventive anticorrosive contains as the essential components a) 0.5 to 100 g/l hexafluorine anions of titanium (IV), silicon (IV) and/or zirconium (IV); b) 20 to 100 g/l phosphoric acid; c) 0 to 100 g/l of one or more compounds of cobalt, nickel, vanadium, iron, manganese, molybdenum or tungsten; d) 0.5 to 30 wt.-% of at least one water-soluble or water-dispersible film-forming organic polymer or copolymer; e) 0.1 to 10 wt.-% of an organophosphoric acid; f) optionally further auxiliaries and additives. The inventive compositions are especially useful for the anticorrosive treatment of metal strips. They are preferably applied in such a manner that a dry layer is produced on the surface in a mass surface density of 0.1 to 5 g/m².(57) Zusammenfassung: Ein chromfreies wässriges Korrosionsschutzmittel eignet sich zur Erzeugung dünner organischer Schichten auf Oberflächen von Stahl, metallisch beschichtetem (z.B. verzinktem oder legierungsverzinktem) Stahl sowie Aluminium. Es enthält als wesentliche Komponenten a) 0,5 bis 100 g/l Hexafluoroanionen des Titan(IV), Silicium(IV) und/oder Zirkon(IV); b) 20 bis 100 g/l Phosphorsäure; c) 0 bis 100 g/l einer oder mehrerer Verbindungen des Cobalts, Nickels, Vanadiums, Eisens, Mangans, Molybdäns oder Wolframs; d) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren filmbildenden organischen Polymers oder Copolymers, e) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Organophosphorsäure; f) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Diese Zusammensetzungen sind insbesondere zur Korrosionsschutzbehandlung von Metallbändern geeignet und werden vorzugsweise so appliziert, dass auf der Oberfläche eine Trockenschicht von 0,1 bis 5 g/m² flächenbezogener Masse erzeugt wird.

WO 00/71626 A1

"Chromfreies Korrosionsschutzmittel und Korrosionsschutzverfahren"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein chromfreies organisch/anorganisches Korrosionsschutzmittel und ein Korrosionsschutzverfahren zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, die ggf. mit einer metallischen Beschichtung aus Zink, Aluminium, Kupfer Nickel usw. versehen sind, oder aus Aluminium und seinen Legierungen. Es ist insbesondere geeignet zur Oberflächenbehandlung in Bandanlagen (coil-coating) zur Anwendung dieser Substrate im Haushalts- und Architekturbereich sowie in der Automobilindustrie.

Zum temporären Korrosionsschutz von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern werden diese vielfach entweder einfach nur eingeölt mit Korrosionsschutzölen oder bei zu erwartenden höheren Korrosionsbeanspruchungen phosphatiert oder chromatiert. Vor der endgültigen Beschichtung mit organischen Bindemitteln (Primer, Lacken, elektrophoretischen Lacken) folgt in der Regel ein mehrstufiger Prozeß. Für die Verwendung von verzinktem Metallband oder Aluminium und seinen Legierungen in der Haushaltsgeräte- und Architekturindustrie wird dabei, ggf. nach vorheriger Entfernung der Ölschicht, die Metalloberfläche zuerst mit einer Korrosionsschutzschicht versehen. Die beste im Stand der Technik bekannte Korrosionsschutzmaßnahme ist eine Chromatierung, bei der die Metalloberfläche mit einer Chrom (III)- und/oder Chrom (VI)-haltigen Schicht mit in der Regel etwa 5 bis 15 mg/m² Chrom überzogen wird. Eine Phosphatierung als alternative Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz hat zweierlei Nachteile: Zum einen kann das Aussehen der Metalloberflächen in unerwünschter Weise verändert werden. Zum anderen ist eine Phosphatierung anlagentechnisch sehr aufwendig, da sie je nach Substratmaterial eine zusätzliche Aktivierungsstufe und in der Regel nach Phosphatierung eine Passivierungsstufe erfordert. Über den eigentlichen Korrosionsschutz hinaus gewährleistet die anorganische

Beschichtung eine gute Haftung zum darauf aufgetragenen Primer. Der Primer wiederum beeinflußt nicht nur die Korrosionsschutzwirkung der anorganischen Konversionsschicht günstig, die Primerschicht bietet ihrerseits wiederum dem Decklack eine gute Haftgrundlage.

In zunehmendem Maße werden auch Bleche vom Bandveredler mit einer funktionellen Vorbeschichtung ausgeliefert, die die mechanische Bearbeitung wie Stanzen, Bohren, Falzen, Profilieren und/oder Tiefziehen erleichtern. Erst nach der endgültigen Montage des Werkstückes wird dieses abschließend mit einem Decklack versehen. Die funktionelle Vorbeschichtung muß dem Blech dabei neben den korrosionshemmenden auch die mechanische Bearbeitung erleichternde Eigenschaften verleihen. Zur Erzeugung dieser Schichten sind Verfahren auf der Basis chromhaltiger anorganisch/organischer Zusammensetzungen sowie chromfreie, ausschließlich organische Zubereitungen bekannt, wobei letztere nur eine eingeschränkte Korrosionsschutzwirkung haben.

In der Automobilindustrie wird zunehmend mit dünnen organischen Filmen vorbeschichtetes, verzinktes Stahlblech eingesetzt. Dieses Substrat gewährleistet einen guten Korrosionsschutz und zwar auch in Karosseriebereichen, die im üblichen Lackierprozeß nicht oder nur schwer zugänglich sind. Durch die Verwendung derartig vorbeschichteter Materialien können kostenintensive sekundäre Korrosionsschutzmaßnahmen wie Hohlraumversiegelung und Nahtabdichtung reduziert oder ganz eingespart werden. Zur Erleichterung der nachfolgenden Bearbeitungsschritte wie Punktschweißen oder Elektrotauchlackieren enthalten die organischen Filme häufig noch die elektrische Leitfähigkeit erhöhende Pigmente und Füllstoffe. Derartige Materialien sind beispielsweise unter dem Namen Durasteel™, Bonazinc™, Durazinc™ oder Granocoat™ bekannt. Über einer Konversionsschicht, beispielsweise einer Chromatier- oder Phosphatierschicht tragen derartig beschichtete Materialien eine dünne organische Beschichtung, die beispielsweise aus Bindemitteln auf Epoxid- oder Polyurethanharzen, Polyamiden oder Polyacrylaten bestehen. Die

organischen Schichten werden in der Regel in einer Dicke von etwa 0,3 bis etwa 5 µm aufgetragen. Diese Beschichtungen der Metallbänder erfolgt in der Regel in einem anlagentechnisch aufwendigen Zweistufenprozeß, bei dem zuerst die anorganische Konversionsschicht erzeugt und anschließend in einer zweiten Behandlungsstufe der organische Polymerfilm aufgebracht wird.

Es sind bereits Versuche bekannt, einstufige Beschichtungsverfahren einzusetzen, bei denen die anorganische Konversionsbehandlung und die Beschichtung mit einem organischen Polymerfilm in einer einzigen Behandlungslösung erfolgt.

Beispielsweise beschreibt die US-A-5 344 504 ein Beschichtungsverfahren für verzinkten Stahl, bei dem das Substrat mit einer Behandlungslösung mit folgender Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird: 0,1 bis 10 g/l einer Tetra- bzw. Hexafluorosaure von Bor, Silicium, Titan und Zirkon oder Flußsäure, etwa 0,015 bis etwa 6 g/l Kationen von Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Strontium oder Zink und fakultativ bis zu etwa 3 g/l eines Polymers ausgewählt aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Estern. Der pH-Wert dieser Behandlungslösung liegt im Bereich von etwa 4 bis etwa 5.

Die WO 95/14117 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zum Behandeln von Oberflächen aus Zink oder Aluminium oder deren Legierungen. Hierbei werden die Oberflächen mit einer Behandlungslösung mit einem pH-Wert unterhalb von 3 in Berührung gebracht, die einen Komplex zwischen einem Metalloxoion und einem Heteroion enthält. Dabei ist das Metalloxoion ausgewählt aus Molybdat, Wolframat und Vanadat. Das Heteroion ist ausgewählt aus Phosphor, Aluminium, Silicium, Mangan, Magnesium, Zirkon, Titan, Zinn, Cer und Nickel. Weiterhin enthält die Behandlungslösung einen organischen Filmbildner, der mit den übrigen Komponenten der Lösung kompatibel ist. Als Filmbildner kommen beispielsweise Polyacrylate wie insbesondere Polymere von Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat und Glycerinpropoxytriacylat in Betracht.

Die EP-A-694 593 empfiehlt die Behandlung der Metalloberflächen mit einer Behandlungslösung, die folgende Komponenten enthält: ein organisches Polymer oder Copolymer, bei dem 0,5 bis 8 % der Monomere Gruppen tragen, die mit Metallionen Verbindungen bilden können, komplexe Kationen oder Anionen von Aluminium, Calcium, Cer, Cobalt, Molybdän, Silicium, Vanadium, Zirkon, Titan, dreiwertiges Chrom und Zink, ein Oxidationsmittel wie Salpetersäure, Perchlorsäure oder Wasserstoffperoxid und eine Säure wie beispielsweise Oxalsäure, Essigsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure.

Die WO 95/04169 lehrt die Behandlung von Metalloberflächen mit einer Behandlungslösung, die mindestens folgende Komponenten enthält: Fluorokomplexe von Titan, Zirkon, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor, Metallionen ausgewählt aus Cobalt, Magnesium, Mangan, Zink, Nickel, Zinn, Kupfer, Zirkon, Eisen und Strontium, Phosphate oder Phosphonate sowie wasserlösliche oder wasserdispergierbare organische Filmbildner.

Die EP-A-792 922 beschreibt eine chromfreie korrosionsinhibierende Beschichtungszusammensetzung für Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die ein filmbildendes organisches Polymer sowie (i) ein Salz ausgewählt aus Estern von seltenen Erdmetallen, Alkali- oder Erdalkalivanadat und weiterhin (ii) ein Boratsalz eines Erdalkalimetalls enthält. Als bevorzugte Polymere werden beispielsweise Epoxide einschließlich Polyimid-basierte Epoxide, Polyurethane, acrylische Polymere und Alkyd-basierte Systeme genannt. Diese Beschichtungszusammensetzung muß also außer dem organischen Filmbildner zumindest ein Borat und eine weitere Komponente enthalten, die ein Vanadat sein kann.

In der EP-A-685534 wird ein Verfahren zum Schutz eines Stahlsubstrates durch einen dünnen Film eines organisch-anorganischen Hybrid-Polymers auf der Basis eines Alkoxysilans, einer weiteren kondensierbaren

Organometallverbindung der Formel $M(OR)_4$ sowie (Meth)acrylsäure und einem Polymerisationsinitiator beschrieben. Die Beschichtung wird durch thermische oder Photopolymerisation bewirkt. Als Metalle für die Organometallverbindung werden Zirkon und Titan genannt. Es wird angegeben, daß ein derartiger Film Stahlsubstrate gegen Korrosion und Oxidation schützt, außerdem soll das Substrat durch diese Beschichtung gegen Schock und andere Effekte geschützt werden.

Die WO 98/47631 beschreibt ein Verfahren zum Ausbessern defekter vorbehandelter Metalloberflächen. Dazu wird auf die defekten Metallflächen eine wässrig saure Lösung enthaltend Fluorometallat-Anionen, divalente oder tetravalente Kationen des Cobalts, Magnesiums, Mangans, Zinks, Nickels, Zinns, Kupfers, Zirconiums, Eisens und Strontium; Phosphor- enthaltende anorganische Oxoanionen und Phosphonatanionen und ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares organisches Polymer und/oder ein polymerbildendes Harz. Die Schrift macht keine Angaben darüber, ob derartige Zusammensetzungen auch für die erstmalige Beschichtung von nicht vorbeschichtetem Metallband geeignet sind.

Die noch unveröffentlichte DE-A-1 9754108.9 beschreibt ein chromfreies wäßriges Korrosionsschutzmittel zur Behandlung von Oberflächen aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl sowie aus Aluminium. Es enthält als wesentliche Komponenten Hexafluoro-Anionen des Titans und/oder Zircons, Vanadiumionen, Cobaltionen, Phosphorsäure sowie vorzugsweise zusätzlich einen organischen Filmbildner, insbesondere auf Polyacrylat-Basis. Dieses Korrosionsschutzmittel ist insbesondere zur Korrosionsschutzbehandlung von Metallbändern geeignet.

In der DE-A-4412138 wird ein Verfahren zur Erzeugung von chromfreien Konversionsschichten auf der Oberfläche von Aluminium und seinen Legierungen im No-Rinse-Verfahren beschrieben. Dort wird die Behandlung der Oberflächen mit wässrigen Lösungen offenbart, die Titan und/oder Zirkon enthalten sowie ein

Orthophosphat, Flouride und 0,15 bis 1,5 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners. Nach dem Trocknen dieser Zusammensetzungen verbleibt auf der Metalloberfläche ein Feststofffilm mit einer flächenbezogenen Masse von etwa 50 bis 350 mg/m². Größere Schichtstärken insbesondere mit einem überwiegenden Teil an organischem Filmbildner werden nicht offenbart.

Die US-A-5449415 beschreibt eine chrom-freie Konversionsbeschichtung speziell für kaltgewalzten Stahl, die eine Komponente aus Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Silicium- und Boranionen enthält sowie eine Kationenkomponente aus Kobalt, Magnesium, Mangan und ähnlichen Schwermetallen und eine ausreichende Menge an freier Säure um einen pH-Wert im Bereich zwischen 0,5 und 5,0 zu gewährleisten. Weiterhin enthalten diese Zusammensetzungen anorganische Phosphor-enthaltende Oxianionen oder Phosphonat-Anionen und einen geringen Anteil an wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren organischen Polymeren und Polymer-bildenden Harzen. Das Verhältnis der Polymeren bzw. polymerbildenden Harzen zu den anorganischen Anionen der Beschichtung soll im Bereich 1:2 bis 3:1 liegen. Damit können Beschichtungsstärken zwischen 5 und 500 mg/m² (flächenbezogene Masse des Trockenfilms) erzielt werden. Größere Schichtstärken können mit dieser Beschichtungszusammensetzung nicht erzielt werden.

Die US-A-5427632 beschreibt sehr ähnliche Zusammensetzungen wie die Vorgenannten, mit dem Unterschied das sie noch ein gelöstes Oxidationsmittel enthalten und Antiabsetzmittel enthalten können. Auch nach der Lehre dieser Schrift werden keine höheren Schichtstärken der Beschichtung offenbart.

Die DE-A-19654642 beschreibt wässrige Lösungen zur Behandlung metallischer Oberflächen und Verfahren zu ihrer Verwendung. Diese wässrige Lösung soll eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ enthalten, wobei Y eine organische Gruppe mit bis zu 50 C Atomen ist und X eine Carbonsäure, Sulfon-, Sulphat-, Phosphonat- oder Phosphatgruppe ist und Z eine funktionelle Gruppe wie z.B. OH-, SH-, NH₂- der CN-Gruppe ist. Derartige Verbindungen werden

auch als SAM-Verbindungen (Self Assembling Molecule) bezeichnet. Sie erlauben nur sehr dünne Schichtstärken der Beschichtungen im praktisch monomolekularen Bereich, daß heißt Schichtstärken von 5 bis 10 nm werden hiermit typischerweise erreicht.

Trotz des umfangreichen Stands der Technik besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Beschichtungsverfahren für Metalloberflächen, bei denen eine anorganische Passivierschicht und im gleichen Behandlungsschritt zusätzlich eine dünne organische Polymerschicht auf die Metalloberflächen aufgebracht werden. Unter dünnen organischen Polymerschichten sollen hier deutlich dickere Schichtstärken verstanden werden als sie aus dem vorgenannten Stand der Technik bekannt sind. Trotzdem soll die Beschichtung das Ausstanzen und Umformen der Bauteile aus dem beschichteten Metallbändern ermöglichen und sogar erleichtern. Weiterhin sollen die Schichten der Metallsubstrate die weiteren Fertigungsschritte bis zum Zusammenbau der Produkte wie beispielsweise Reinigen, ggf. Phosphatieren, Nieten, Schweißen überstehen und entweder direkt mit einem Decklack überlackierbar sein oder durch Elektrotauchlackierung beschichtbar sein. Aus Gründen des Umwelt- und Arbeitsschutzes soll das Behandlungsverfahren ohne den Einsatz von Chromverbindungen und möglichst auch unter Ausschluß von organischen Lösungsmitteln durchführbar sein. Hauptanwendungsfelder sind die eingangs erwähnte Haushaltsgeräte- und Architekturindustrie sowie die Automobilindustrie.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung eines chromfreien Korrosionsschutzmittels, enthaltend Wasser und

- a.) 0,5 bis 100 g/l Hexafluoroanionen des Titan (IV), Silicium (IV) und/oder Zircon (IV)
- b.) 0 bis 100 g/l Phosphorsäure
- c.) 0 bis 100 g/l einer oder mehrerer Verbindungen des Cobalts, Nickels, Vanadiums, Eisens, Mangans, Molybdäns oder Wolframs.

- d.) 0,5 bis 30 Gew. % mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren filmbildenden organischen Polymers oder Copolymers (bezogen auf Aktivsubstanz),
- e.) 0,1 bis 10 Gew. % einer Organophosphonsäure
- f.) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Stahl, der ggf. mit einer metallischen Beschichtung aus Zink, Aluminium, Kupfer, Nickel oder ähnlichen Metallen versehen ist, oder Aluminium oder dessen Legierungen, das die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte beinhaltet:

- a) die Oberfläche des Substrats wird für eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 60 Sekunden bei einer Behandlungstemperatur zwischen 10 und 50°C, vorzugsweise 15 und 35°C mit einem Korrosionsschutzmittel der oben genannten Art in Kontakt gebracht; die Behandlungstemperatur kann durch Wärmezufuhr über das Werkstück oder die Behandlungslösung eingestellt werden,
- b) das überschüssige Korrosionsschutzmittel wird ggf. von der Oberfläche entfernt und
- c) durch geeignete Wärmezufuhr wird für einen Zeitraum von 1 bis 120 Sekunden erwärmt, wobei Peak-Metal-Temperaturen zwischen 50°C und 150°C erreicht werden sollen, wobei gleichzeitig eine Vernetzung des polymeren Films und seine Verankerung auf der Metalloberfläche stattfindet.

In bevorzugter Weise wird das Korrosionsschutzmittel durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer- oder Walzapplikationen auf die Werkstück-, bevorzugt Metallbandoberfläche, aufgebracht.

Die bevorzugten Konzentrationsbereiche der Komponenten a) bis e) des Korrosionsschutzmittels sind:

- a) 5-50 g/l Hexafluoroanionen des Titan (IV), Silicium (IV) und/oder Zircon (IV),

- b) 0-50 g/l Phosphorsäure,
- c) 0-40 g/l Ionen des Cobalts, Nickels, Vanadiums, Eisens, Mangans, Molybdäns, Wolframs,
- d) 5-30 Gew.% eines oder mehrerer filmbildender organischer Polymere oder Copolymere (bezogen auf die Aktivsubstanz)
- e) 0,1-10 Gew.% einer Organophosphonsäure.

Die vorgenannten Konzentrationsbereiche der Komponenten a) bis e) sollen dabei in bevorzugter Weise so gewählt werden, daß das Verhältnis der Polymerkomponente d) zur anorganischen Anionenkomponente a) größer als 3,1 ist. Dies ermöglicht in „dicke Schichten“, wobei der überwiegende Anteil der erzielten Schicht das organische Polymer ist. „Dicke Schichten“ im Sinne dieser Erfindung haben flächenbezogene Massen der Beschichtung nach Trocknung zwischen 0,1 und 5 g/m².

Der pH-Wert des Korrosionsschuttmittels liegt im Bereich von 0,5 bis 4,0, vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 2,5. Ein derartig saures Mittel löst die zu behandelnden Metalloberflächen an, so daß ein Behandlungsbad, das bereits einige Zeit in Verwendung ist, zusätzlich Kationen enthalten kann, die aus den behandelten metallischen Substraten stammen. Beispiele hierfür sind Zink, Aluminium, Eisen, Nickel, Silicium, Blei und Kupfer.

Dem Fachmann ist geläufig, daß die vorstehend genannten Komponenten, insbesondere die anorganischen Verbindungen, Reaktionen miteinander eingehen können, so daß sie in der Behandlungslösung in der Form vorliegen, die unter den genannten Bedingungen für den pH-Wert stabil sind. Beispielsweise werden die Hexafluoroanionen teilweise in Form der freien Säure vorliegen.

Als filmbildende organische Polymere oder Copolymere eignen sich eine Vielzahl von Verbindungen, sie müssen jedoch zwei wesentlichen Auswahlkriterien genügen: Zum einen müssen sie in der stark sauren wäßrigen Lösung, die

außerdem mehrwertige anorganische Ionen enthält, in ausreichender Konzentration löslich oder dispergierbar sein, ohne daß es zur Koagulation und/oder Ausfällung der polymeren Bestandteile kommt. Zum anderen müssen sie zumindestens anteilig vernetzungsfähige Gruppen enthalten, die es erlauben, die Polymerschicht in kurzer Zeit durch Wärmezufuhr ausreichend zu vernetzen und mit dem Substrat haftend zu verbinden.

Konkrete Beispiele für die filmbildenden Polymeren sind Epoxidharze, Aminoplastharze (z.B. Melamin-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehydharze), Tannine, Phenol-Formaldehyd-Harze, Polymere des Vinylphenols mit ausreichenden Alkyl- oder substituierten Alkylaminomethylgruppen am phenolischen Ring, um für eine Wasserlöslichkeit oder Wasserdispersierbarkeit des Polymers zu sorgen. Weitere Beispiele sind wasserlösliche oder wasserdispersierbare Polyurethanpolymere, Acrylat-Homo- und insbesondere Copolymer-Dispersionen, Methacrylat-Homo- und/oder Copolymer-Dispersionen sowie Butadien-Copolymer-Dispersionen oder Styrol-Copolymerdispersionen. Insbesondere die Copolymeren auf Basis olefinisch ungesättigter Monomere können dabei an sich bekannte vernetzungsfähige Comonomere enthalten. Beispielhaft erwähnt seien Acrylsäure, Methacrylsäure, Glycidyl-(meth)acrylat, Acrylamid, N-Methylolacrylamid, N,N-Bis-alkoxymethyl (meth)acrylamid und ähnliche thermisch vernetzbare Gruppen, wobei die Alkoxygruppe 1 bis 4 C-Atome haben kann. Weiterhin können an sich bekannte Vernetzer in Form von Epoxidharzen, Harnstoffderivaten, oder (blockierten) Polyisocyanaten oder deren oligomere Derivate Verwendung finden. Besonders bevorzugt sind dabei selbst vernetzende oder fremd vernetzbare (Meth)-acrylat-Dispersionen bzw. Emulsionen oder deren Kombination mit Epoxidharzen und/oder Copolymeren des 4-Hydroxystyrols. Die letztgenannten Copolymeren können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden: $y-(R^1-N-R^2-Aminomethyl)-4-Hydroxy-Styrol$, wobei y 2, 3, 5 oder 6 und R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise eine Methylgruppe und R^2 durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden kann: $H(CHOH)_nCH_2-$, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 7 vorzugsweise zwischen 3 und 5 ist. Das

durchschnittliche Molekulargewicht der vorgenannten Polymeren liegt dabei normalerweise im Bereich zwischen 600 und 20.000, vorzugsweise zwischen 800 und 6.000. Dabei sind die Molekulargewichte von wasserlöslichen Polymeren eher im unteren Bereich zu finden, während die Molekulargewichte der wasserdispergierbaren Polymeren in der Regel im mittleren bis oberen Bereich zu finden sind. Weitere geeignete filmbildende organische (Co)polymere sind in T. Brock, M. Groteklaes, P. Mische, „Lehrbuch der Lacktechnologie“, Vincentz-Verlag, 1998 in Kapitel 2.1.4 bzw. Kapitel 3.5 genannt. Die dort genannten Bindemittel sind ausdrücklich Bestandteil dieser Anmeldung.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Zusammensetzungen sind Organophosphonsäuren, konkrete Beispiele sind die folgenden Phosphonsäuren und Diphosphonsäuren:

- 1-Hydroxy-1 phenylmethan-1,1 diphosphonsäure
- 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1- diphosphonsäure · 2 H₂O
- p-Hydroxyphenyl-1-aminomethan-1,1- diphosphonsäure
- p-Hydroxyphenyl-1-hydroxymethan-1,1- diphosphonsäure · H₂O
- 1-Hydroxy-1 phenylmethan-1,1- diphosphonsäure · H₂O, Na₂ - Salz
- 1-Hydroxyphenylmethan-1,1- diphosphonsäure · H₂O
- 1-Amino-1 phenylmethan-1,1- diphosphonsäure
- 4-Aminophenyl-1 hydroxymethan-1,1- diphosphonsäure · H₂O
- p-Aminophenyl-1-aminomethan-1,1- diphosphonsäure
- p-Chlor phenylmethan -1,1- diphosphonsäure
- 1-Chlor -1-phenylmethan-1,1- diphosphonsäure · 2 H₂O
- p-Chlor phenyl-1-hydroxymethan-1,1- diphosphonsäure · 2 H₂O
- 1-Chlor phenylmethan -1,1- diphosphonsäure · H₂O
- p-Chlor phenyl-1-Chlormethan -1,1- diphosphonsäure
- 4-Chlor phenyl-1-chlormethandiphosphonsäure · 2 H₂O
- p-Hydroxyphenylaminomethylendiphosphonsäure, Dinatriumsalz
- p-Hydroxyphenyl -1- aminomethan-1,1- diphosphonsäure, methylohaltig
- 3,4-Dimethylphenyl-1-chlormethandiphosphonsäure

3,4-Dimethylphenyl-1 -hydroxymethandiphosphonsäure
3,4-Dimethylphenylaminomethandiphosphonsäure
3,4-Dimethylphenyl-1 -Chlormethan -1,1- diphosphonsäure · 2 H₂O,
4-Dimethylaminophenyl-1 -hydroxymethandiphosphonsäure
4-(N-Benzyl-N,N-dimethylamino)-phenyl-1 hydroxymethandiphosphonsäure
4-Trimethylaminophenyl-1 -hydroxymethandiphosphonsäure
3,4,5-Trimethoxyphenyl-1 -aminomethan-1,1- diphosphonsäure
1 -Bis-(N-hydroxymethyl)-amino-1 -phenylmethan -1,1- diphosphonsäure
3,5-Dichlor-4-hydroxyphenyl-hydroxymethandiphosphonsäure
3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl-aminomethandiphosphonsäure
1 -Amino-1 -cyclohexylmethan-1,1- diphosphonsäure
1 -Hydroxy-1 -cyclohexylmethan-1 ,1 -diphosphonsäure, Natriumsalz
1 -Hydroxy-1 -cyclohexylmethan-1,1- diphosphonsäure, Trinatriumsalz
[4-(Aminomethyl)-cyclohexyl]-1 -hydroxymethan-1 ,1 -diphosphonsäure
4-Methoxybenzoylacetonitril, phosphoryliert
N - (Hydroxymethyl) -1- aminoethan -1,1- diphosphonsäure
1,3-Diaminopropan -1,1- diphosphonsäure
3-Dimethylamino-1 - aminopropan -1,1- diphosphonsäure
3- Monomethylamino -1- aminopropan -1,1- diphosphonsäure
3-(N-Dodecylamino)-1 -aminopropan-1,1- diphosphonsäure
3-(N,N-Dodecylmethylamino)-1 -aminopropan-1,1-diphosphonsäure
3-(N-Dodecylamino)-1 -aminopropan-1,1- diphosphonsäure · HX (X= Halogen)
3-(N-Dimethyldodecylamino)-1 -aminopropan-1,1- diphosphonsäure · Methyljodid
2-Amino-2-methyl-1 -hydroxypropan-1,1- diphosphonsäure
3-Amino-1 -hydroxy-3-phenylpropan -1,1- diphosphonsäure
3-Amino-3-phenyl-1 -hydroxypropan-1 ,1-diphosphonsäure
3-Diethylamino-1 -hydroxypropan-1,1- diphosphonsäure
3-N,N-Dimethylamino-1 -hydroxypropan-1 ,1 diphosphonsäure
3-N-bis-(hydroxyethyl)-amino-1 -hydroxypropan-1,1- diphosphonsäure
3-(N-Dodecylamino)-1 -hydroxypropan-1,1- diphosphonsäure
1,3-Dihydroxy-3-phenylpropan-1,1- diphosphonsäure
3-N,N-Dimethylaminopropionsäure · HCl

3-Dimethylamino-1 -hydroxypropan-1,1- diphosphonsäure, Na-salz
1,3-Dihydroxypropan-1,1- diphosphonsäure, Dinatriumsalz
1 -Hydroxy-3-diethylaminopropan -1,1- diphosphonsäure, Natriumsalz
1,3-Dihydroxy-3-phenylpropan-1,1- diphosphonsäure, Dinatriumsalz
1,3-Diaminobutan-1,1- diphosphonsäure
1 -Hydroxy-3-aminobutan -1,1- diphosphonsäure
3-Monoethylamino-1 -aminobutan-1,1- diphosphonsäure
4-Amino -1- hydroxybutan -1,1- diphosphonsäure
4-N,N-Dimethylamino -1- hydroxybutan -1,1- diphosphonsäure
6-Amino -1- hydroxyhexan -1,1- diphosphonsäure
1,6-Dihydroxyhexan-1,1- diphosphonsäure
1,6-Dihydroxyhexan -1,1- diphosphonsäure, Dinatriumsalz
1,11 -Dihydroxyundecan -1,1- diphosphonsäure
11-Amino -1- hydroxyundecan -1,1- diphosphonsäure
n - Propylphosphonsäure
Butyl -1- phosphonsäure
Hexyl -1- phosphonsäure
Octyl -1- phosphonsäure
Decan -1- phosphonsäure
Dodecyl-1 - phosphonsäure
Tetradecyl-1 - phosphonsäure
Octadecyl-1 - phosphonsäure
Octadecanmonophosphonsäure, Natriumsalz
Eicosanmonophosphonsäure, Natriumsalz
t- 1,2-Diaminocyclohexantetrakis(methylenphosphonsäure)
Glucamin - bis(methylenphosphonsäure)
Glucamin - bis(methylenphosphonsäure), Natriumsalz
1 -Ureidoethan -1,1- diphosphonsäure
methylenphosphonyliertes Uramil
Pyrimidyl-2-aminomethandiphosphonsäure
Pyridyl-2-aminomethylendiphosphonsäure
N,N' - Dimethylureidomethandiphosphonsäure

N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin -N,N',N'- trismethylenphosphonsäure
N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin -N,N',N'- trismethylenphosphonsäure · H₂O
Aminoessigsäure-N,N-dimethylenphosphonsäure
1,2-Diaminopropanetetrakis(methylenphosphonsäure)
2-Hydroxypropan-1,3- diamintetrakis-(methylenphosphonsäure)
5-Hydroxy-3-oxa -1- aminopentan-bis-(methylenphosphonsäure)
Imino-bis-(methylenphosphonsäure)
Nitrosamin der Imino-bis-(methylenphosphonsäure)
Nitrosamin der Imino-bis-(methylenphosphonsäure), Dinatriumsalz
γ,γ-Diphosphono-N-methylbutyrolactam
Amidinomethylenphosphonsäure
Formylaminomethandiphosphonsäure
2-Iminopiperidon-6,6-diphosphonsäure · H₂O
2-Iminopyrrolidon-5,5-diphosphonsäure
N,N'-Dimethyliminopyrrolidon-5,5-diphosphonsäure
1 -Methyl-2-pyrrolidon-5,5-diphosphonsäure
Aminodiessigsäure-N-Methylphosphonsäure
1,3-Dihydroxy-2-methylpropan-N,N-dimethylenphosphonsäure
1,2-Dihydroxypropan-3-amino-bis(methylenphosphonsäure)
2-Hydroxypropan-1,3-diamintetrakis-(methylenphosphonsäure)
3,6-Dioxa -1,8- diaminooctan - tetrakis-(methylenphosphonsäure)
1,5-Diaminopentantetrakis(methylenphosphonsäure)
Methylamino - dimethylenphosphonsäure
N-Hexylamino-dimethylenphosphonsäure
Decylamino-dimethylenphosphonsäure
3-Picolylaminodimethylenphosphonsäure · H₂O
Methanphosphonsäure
Methandiphosphonsäure
Methandiphosphonsäure · H₂O, Dinatriumsalz
Dichlormethandiphosphonsäure · 5 H₂O, Dinatriumsalz
Dichlormethandiphosphonsäure-tetraisopropylester
1,1- Diphosphonethan-2carbonsäure -

Ethan -1,1- diphosphonsäure
Ethan -1,1- diphosphonsäure, Tetranatriumsalz
Ethan -1,2- diphosphonsäure
Ethan -1,1,2- triphosphonsäure
Ethylendiphosphonsäure, Tetranatriumsalz
1,2-Diphosphonethan -1,2- dicarbonsäure
1,2-Diphosphonethan -1,2- dicarbonsäure · 2 H₂O
Ethan -1,1 - 2,2- tetraphosphonsäure · H₂O, Hexaguanidinsalz
Ethan -1,1,2,2- tetraphosphonsäure, Hexaguanidinsalz
Ethan -1,1,2,2- tetraphosphonsäure, Guanidinsalz
1 -Phosphonoethan -1,2,2- tricarbonsäure, Kaliumsalz
Phosphonoessigsäure
 α -Chlor - α - phosphonoessigsäure
 α -Phosphonoessigsäure
1-Phosphonopropan-2,3-dicarbonsäure
1 -Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure, Pentanatriumsalz
1 -Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure · H₂O
Propan -1,1,3,3- tetraphosphonsäuresäure, Hexanatriumsalz
Aminomethandiphosphonsäure
Dimethylaminomethandiphosphonsäure
N- Decylaminomethan -1,1- diphosphonsäure
N- Decylaminomethandiphosphonsäure
N,N-Dimethylaminomethandiphosphonsäure-monohydrat
Dimethylaminomethandiphosphonsäure, Dinatriumsalz
N-Decylaminomethandiphosphonsäure, Tetranatriumsalz
1 -Aminoethan-1,1- diphosphonsäure
1 -Amino-2-chlorethan -1,1- diphosphonsäure
1 -Amino-2-phenylethan -1,1- diphosphonsäure
1 -Monomethylaminoethan-1,1- diphosphonsäure
N-Monohydroxymethylaminoethan-1,1- diphosphonsäure
1 -Aminopropan -1,1- diphosphonsäure
1 -Aminopropan-1,1,3-triphosphonsäure

- 1 -Aminobutan-1,1- diphosphonsäure
- 1 -Aminohexan-1,1- diphosphonsäure
- 1 -Aminodecan-1,1- diphosphonsäure
- 1 -Aminohexadecan -1,1- diphosphonsäure
- 1 -Isononanoylamido -1,1- dimethylmethanphosphonsäure
- Stearinsäureamido -1,1- dimethylenmethanphosphonsäure
- Kokosfettsäureamido -1,1- dimethylenmethanphosphonsäure
- Isononansäureamido -1,1- diethylmethanphosphonsäure
- 1 -Aminohexyl -1- phosphonsäure
- 1 -Aminooctyl -1- phosphonsäure
- 1 -Hydroxyoctyl -1- phosphonsäure
- 1-Hydroxydecyl -1- phosphonsäure
- 1-Aminodecyl -1- phosphonsäure
- 1 -Hydroxydecyl/dodecyl -1- phosphonsäure
- 1 -Hydroxy-1- dodecyl -1- phosphonsäure
- 1 -Hydroxy-dodecan -1- phosphonsäure
- 1 -Hydroxy-3,6,9- trioxadecan -1,1- diphosphonsäure, Trinatriumsalz
- 12-Hydroxy -12- phosphonostearinsäure, Natriumsalz
- Cocosalkylaminobis(methylenphosphonsäure)
- phosphonylierte Polyglycoldisäure
- 4- Ethyl -4- methyl -3- oxo -1- aminohexan -1,1- diphosphonsäure
- 1- Hydroxy-3-oxo -4- ethyl -4-methylhexan -1,1- diphosphonsäure
- 1 -Amino -4- ethyl -4- methyl-3-oxohexan -1,1- diphosphonsäure
- 1-Hydroxy-3-oxo -4- ethyl -4- methylhexan -1,1- diphosphonsäure · 1 H₂O, Na-Salz
- 4-Ethyl -4- methyl-3-oxohex-1 -en -1,1- diphosphonsäure
- 4-Methyl -4- ethyl-3-oxohex-1 -en -1,1- diphosphonsäure, Na₄-salz
- 1 -Amino -3- oxo -4,4- dimethylheptan -1,1- diphosphonsäure
- 1 -Hydroxy -3- oxo -4,4- dimethylheptan -1,1- diphosphonsäure · H₂O, Na-Salz
- 4,4-Dimethyl-3-oxo-hept -1- en -1,1- diphosphonsäure
- 4,4-Dimethyl-3-oxo-hept -1- en -1,1- diphosphonsäure, Na-Salz
- 1 -Amino -3- oxo -4,4- dimethyldecan -1,1- diphosphonsäure

Aminomethanmonophosphonsäure
Tolylaminomethanphosphinsäure
p-Hydroxyphenyl -1 -aminomethanphosphonsäure-semihydrochlorid
N-Ethylamino-(phenylmethandiphosphonsäure)
1-Benzylamino -1- phenylmethan -1- phosphonsäure
1-Hydroxyethanmonophosphonsäure
1-Hydroxyethan -1- monophosphonsäure, Dinatriumsalz
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP)
2-[Benzimidazolyl-(2,2)-]ethandiphosphonsäure-monohydrat
2-[Benzimidazolyl-(2,2)-]ethandiphosphonsäure
N-Carboxymethan -1 - aminoethan -1,1- diphosphonsäure
1,5-Diaminopentan -1,1,5,5- tetraphosphonsäure-trihydrat
 α -Octadecyl-phosphonobernsteinsäure
 α -N-Dodecylaminobenzylphosphonsäure
 β -Trifluormethyl- β -phosphonobuttersäure
1-Decylpyrrolidon -2,2- diphosphonsäure
Pyrrolidon -5,5- diphosphonsäure
2,2-Diphosphono -N- decylpyrrolidon
 γ,γ -Diphosphono -N- methylbutyrolactam
Benzolphosphonigsäure
1,4-Thiazindioxid -N- methandiphosphonsäure
p-(1,4-Thiazindioxid)-N-phenylen-hydroxymethandiphosphonsäure
 α -(1,4-Thiazindioxid)-N-ethan - α,α - diphosphonsäure
3-(1,4-Thiazindioxid)-N-1- hydroxypropan -1,1- diphosphonsäure
6-(1,4-Thiazindioxid)-N-1- hydroxyhexan -1,1- diphosphonsäure
11-(1,4-Thiazindioxid)-N- 1- hydroxyundecan -1,1- diphosphonsäure
Phosphonomethansulfonsäure, Trinatriumsalz-trihydrat
Bis(methylenphosphono)aminoethansulfonsäure
Tris(methylenphosphono)-acetamido-aminoethansulfonsäure
Azacyclopentan -2,2- diphosphonsäure
N-Methylazacyclopentan -2,2- diphosphonsäure
N-Decylazacyclopentan -2,2- diphosphonsäure

N-Tetradecylazacyclopentan -2,2- diphosphonsäure
Azacyclohexan -2,2- diphosphonsäure
1 -(4,5-Dihydro -3H- pyrrol-2-yl)-pyrrolidinylden -2,2- diphosphonsäure
Hydroxymethandiphosphonsäure, Dinatriumsalz
1 -Oxaethan -1,2- diphosphonsäure-undecanhydrat, Tetranatriumsalz
1 -Hydroxypropan -1,1- diphosphonsäure
1 -Hydroxypropan -1,1- diphosphonsäure, Tetranatriumsalz
1 -Hydroxybutan -1,1- diphosphonsäure-heptadecanhydrat
1 -Hydroxybutan -1,1- diphosphonsäure, Trinatriumsalz
1 -Hydroxypentan -1,1- diphosphonsäure, Tetranatriumsalz
1 -Hydroxyoctan -1,1- diphosphonsäure, Tetranatriumsalz
cyclische Tetrphosphonsäure, Tetranatriumsalz
Hexamethylester der cyclischen Tetrphosphonsäure
Hexamethylester der cyclischen Tetrphosphonsäure
cyclische HEDP-tetradecanhydrat, Hexanatriumsalz,

In bevorzugter Weise werden solche Vertreter dieser Stoffklasse verwendet, die mindestens eine Phosphonsäuregruppe und mindestens eine polare funktionelle Gruppe enthalten.

Als weitere Additive können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, Leitfähigkeitspigmente oder leitfähige Füllstoffe enthalten wie z.B. Eisenphosphid (Ferrophos), Vanadiumcarbid, Titannitrid, Ruß, Graphit, Molybdändisulfid oder mit Zinn oder Antimon dotiertes Bariumsulfat. Eisenphosphid ist dabei besonders bevorzugt. Die Leitfähigkeitspigmente oder Füllstoffe werden zur Verbesserung der Schweißbarkeit oder zur Verbesserung der Beschichtung mit Elektrotauchlacken zugesetzt. Zusätzlich können Kieselsäure-Suspensionen – insbesondere bei der Verwendung der Korrosionsschutzmittel für Aluminiumsubstrate – eingesetzt werden. Diese anorganischen Hilfsstoffe sollen in feinverteilter Form vorliegen, das heißt ihre mittleren Teilchendurchmesser betragen zwischen 0,005 und 5 µm, vorzugsweise zwischen 0,05 und 2,5 µm. Die Hilfsstoffe werden in Anteilen zwischen 0,1 und 30 Gew.% verwendet.

Weiterhin können die Zusammensetzungen Additive zur Verbesserung des Umformverhaltens enthalten, dies sind beispielsweise wachsbasierte Derivate auf Basis von natürlichen oder syntetischen Wachsen, z.B. Polyethylen-, Polytetrafluorethylen (PTFE)-Wachse oder Wachsderivate.

Der pH-Wert der Anwendungslösungen – das heißt der ursprünglichen Zusammensetzung oder einer weiter mit Wasser verdünnten Variante – liegt zwischen 0,5 und 4,0 vorzugsweise zwischen 0,7 und 2,5. Bei Anwendung insbesondere auf Metallbandoberflächen wird die Anwendungslösung in an sich bekannter Weise durch Walzenapplikation (Chem-Coating), Abstreifen, Tauchen/Abquetschen oder Spritzen/Abquetschen auf ein – ggf. metallisch beschichtetes – Stahlband bzw. (legiertes) Aluminiumband aufgebracht. Die Anwendung erfolgt bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C, vorzugsweise zwischen 15 und 35 °C. Die Temperatur kann durch Wärmezufuhr über das Werkstück oder die Behandlungslösung eingestellt werden. Anschließend findet durch geeignete Wärmezuführung gleichzeitig die Bildung eines Films und die Vernetzung dieses Films sowie die Verankerung auf der metallischen Oberfläche statt. Hierzu sind während einer Zeitdauer zwischen 1 und 120 Sekunden, vorzugsweise zwischen 1 und 30 Sekunden, Peak-Metal-Temperaturen (PMT) von 50 bis 150°C zu erreichen. Die flächenbezogene Masse der Beschichtung nach erfolgter Trocknung beträgt dabei 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3g/m² und ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 2 g/m². Die so erzielbare flächenbezogene Masse läßt sich in weiten Grenzen variieren, sie ist jedoch deutlich höher als sie nach dem Stand der Technik erzielbar war.

Die so erzeugten Schichten können dabei mit den in der Haushaltsgeräte- und/oder Architekturindustrie üblichen Lacksystemen beschichtet werden, das heißt es kann ein Flüssig-Primer mit nachfolgender Beschichtung mit einem Flüssig-Decklack eingesetzt werden, es kann auch eine Pulverbeschichtung mit einem Einschichtlack vorgenommen werden. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Korrosionsschutzschicht sofort, das heißt ohne

Primerbehandlung, mit typischen Band-Decklacken beschichtet werden. Die so erzeugten Schichten schützen das Blech und geben ausreichenden Korrosionsschutz. So wird beispielsweise bei der Beschichtung von (legierungs)verzinktem Stahl ein Salzsprühtest gemäß DIN 50021 SS von mehr als 250 Stunden überstanden. Ebenso wird für (legiertes) Aluminium ein Salzsprühtest von mehr als 250 Stunden gemäß DIN 50021 ESS erfolgreich bestanden. Auch ein Klimatest gemäß DIN 50017 KK für (legierungs)verzinkten Stahl wird mehr als 3 Wochen ohne Weißrostbildung überstanden. Die Korrosionsbeständigkeit von Materialien, die mit der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzzusammensetzung behandelt wurden, erreicht dabei mit oder ohne eine Primerbeschichtung die mit einer konventionellen Behandlung erzielbaren Werte. Das Umformverhalten ist gegenüber nicht erfindungsgemäß beschichteten Substraten verbessert, weiterhin können die erfindungsgemäß beschichteten Substrate unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Ergebnis kataphoretisch lackiert werden wie automobiltypisch phosphatiertes Material. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch an die Stelle herkömmlicher Chromatierungs- und Phosphatierungsverfahren treten, wenn nachfolgend eine Beschichtung mit einer weiteren Korrosionsschutzschicht wie Granocoat™ und dergleichen erfolgen soll.

Erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung unmittelbar nach einer metallischen Oberflächenveredlung, z.B. einer elektrolytischen Verzinkung oder einer Schmelztauchverzinkung von Stahlbändern, so können die Bänder ohne vorherige Reinigung mit der erfindungsgemäßen Behandlungslösung bzw.-dispersion in Kontakt gebracht werden. Wurden die zu behandelnden Metallbänder vor der erfindungsgemäßen Beschichtung jedoch gelagert und/oder transportiert, so sind sie in der Regel mit Korrosionsschutzölen versehen oder zumindest so weitgehend verschmutzt, daß eine Reinigung vor der erfindungsgemäßen Beschichtung erforderlich ist. Dies kann mit gebräuchlichen schwach bis stark alkalischen Reinigern, bei Aluminium und seinen Legierungen auch mit sauren Reinigern erfolgen.

Bei der Anwendung auf Aluminium und Aluminiumlegierungen kann die erfindungsgemäße Korrosionsschutz-Zusammensetzung auch sehr niedrige Konzentrationen an Organophosphonsäure enthalten und ggf. frei von Organophosphonsäuren sein.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile, wenn nicht anders angegeben.

Die in der Tabelle 1 aufgeführten einzelnen Komponenten werden dabei in der Regel in der genannten Reihenfolge bei Raumtemperatur gemischt.

H 3800

Fortsetzung Tabelle 1

1. Ähnliche Ergebnisse werden mit H2SiF6 und H2ZrF6 erhalten
2. Poly-(5-Vinyl-2-hydroxybenzyl)-N-methylglucamin, ca. 30% Festkörper
3. Wässrige Kieselsäuresuspension, ca. 12% Festkörper
4. (Meth)acrylatcopolymer aus C1- bis C4-Estern der (Meth)acrylsäure mit N-Alkylolacrylamid-Gruppen, ca. 46,5% Festkörper, Viskosität 36 mPas / 25°C, MFT 15°C
5. Selbstvernetzende nichtionische Acrylharz-Dispersion mit N-Alkylolacrylamid-Gruppen und freien Carboxylgruppen, ca. 45,5% Festkörper, Viskosität 600 mPas / 25°C, Tg 33°C
6. Wachsemlulsion auf Basis Polyethylen und Paraffinen, ca. 40% Festkörper
7. Weitere verwendete Organophosphonsäuren waren z.B.: 1,2-Diaminopropan-tetrakis(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-pentakis(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-tetrakis(methylenphosphonsäure), N-Carboxymethan-1-aminoethan-1,1-diphosphonsäure
- 8.) Prüfung nach DIN 50021 SS, Weißtiefenfall < 5 Flächen-% nach 100 h
- 9.) Zusätzliche Beschichtung mit PUR/PA-Coil-Coating-Decklack, 20 µm, Prüfung nach DIN 50021 ESS, Unterwanderung am Prüfritz in mm

In der Tabelle 1 aufgeführten Beispiele 1 bis 3 sowie 6 und 7 sind nicht erfindungsgemäß, sie zeigen auf verzinktem Stahl bei der Prüfung nach DIN 50021 SS nach etwa 100 Stunden bereits signifikanten Weißrostbefall. Die Beispiele 4, 5 und 15 zeigen gute Ergebnisse des Korrosionsschutzes auf Aluminium; die Beispiele 8 bis 14 zeigen gute Ergebnisse des Korrosionsschutzes auf verzinktem Stahl.

Patentansprüche

- 1.) Chromfreies wässriges Korrosionsschutzmittel zur einstufigen Beschichtung von metallischen Substraten enthaltend
 - a.) 0,5 bis 100 g/l Hexafluoroanionen des Titan(IV) Silicium(IV) und/oder Zircon(IV)
 - b.) 0 bis 100 g/l Phosphorsäure
 - c.) 0 bis 100 g/l einer oder mehrerer Verbindungen des Cobalts, Nickels, Vanadiums, Eisens, Mangans, Molybdäns oder Wolframs.
 - d.) 0,5 bis 30 Gew. % mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren filmbildenden organischen Polymers oder Copolymers,
 - e.) 0,1 bis 10 Gew. % einer Organophosphonsäure
 - f.) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.
- 2.) Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens ein filmbildendes (Co)polymer ausgewählt ist aus Epoxidharzen, Styrolcopolymeren, Butadien-copolymeren, Polyurethanen, Melaminharzen, (Meth)acrylatpolymeren oder deren Mischungen.
- 3.) Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein filmbildendes (Co)polymer vernetzungsfähige funktionelle Gruppen enthält.
- 4.) Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein Vernetzungsmittel enthält.

- 5.) Korrosionsschutzmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Zusatzstoff 0,1 bis 30 Gew.% eines Leitfähigkeitspigmentes und/oder eines weiteren anorganischen Hilfsstoffes enthält.
- 6.) Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das Leitfähigkeitspigment ausgewählt wird aus Ruß, Graphit, Molybdändisulfid, dotiertem Bariumsulfat, Eisenphosphid, Vanadiumcarbid, Titannitrid.
- 7.) Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 5 oder 6 dadurch gekennzeichnet, daß das Leitfähigkeitspigment oder der weitere anorganische Hilfsstoff einen mittleren Teilchendurchmesser von 0.005 – 5 µm, vorzugsweise 0.05 bis 2.5 µm hat.
- 8.) Korrosionsschutzmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteres Zusatzmittel Umformhilfsmittel auf der Basis von natürlichen oder synthetischen Wachsen, z.B. Polyethylen-, Polytetrafluorethylen-Wachse und/oder Wachsen oder Wachsderivaten enthalten.
- 9.) Korrosionsschutzmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert im Bereich von 0.5 bis 4,0 vorzugsweise von 0.7 bis 2.5 aufweist.
- 10.) Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von (ggf. metallisch beschichtetem) Stahl oder Aluminium oder dessen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß
- a.) die Oberfläche des Metalls für eine Zeitdauer zwischen 0.5 und 60 Sekunden mit einem Korrosionsschutzmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in Kontakt gebracht wird.
 - b.) das überschüssige Korrosionsschutzmittel ggf. von der Oberfläche entfernt wird und

- c.) durch geeignete Wärmezufuhr das behandelte Substrat innerhalb eines Zeitraums von 1 bis 120 Sekunden auf Peak-Metal-Temperaturen zwischen 50° C und 150° C erwärmt wird, wobei gleichzeitig eine Vernetzung des polymeren Films und seine Verankerung auf der Metalloberfläche stattfindet.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Beschichtung des Stahls ausgewählt ist aus Schmelztauch-Verzinkung, Legierungs-Verzinkung, elektrolytische Verzinkung, Verkupferung, Vernickelung oder Aluminierung.
- 12.) Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Korrosions-Schutzmittel durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer oder Walzenapplikationen auf die Werkstückoberfläche aufgebracht wird.
- 13) Stahl- oder Aluminiumband beschichtet nach einem Verfahren gemäß Anspruch 10 bis 12 gekennzeichnet durch eine flächenbezogene Masse der Schicht zwischen 0.1 und 5, vorzugsweise zwischen 0.5 und 2.0 g/m².
- 14.) Verfahren zur Korrosionsschützenden Behandlung von Aluminium nach einem der Ansprüche 10 bis 13 dadurch gekennzeichnet, daß das Korrosionsschutzmittel gemäß Anspruch 1 bis 9 keine Organophosphonsäure enthält.
- 15.) Stahl- oder Aluminiumband beschichtet nach einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß bei der Beschichtung im Coil-Coating Verfahren die Lackgrundierung (Primer) entfällt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/08 C23C22/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 858 282 A (PPG INDUSTRIES INC.) 12 January 1999 (1999-01-12) column 2, line 37-57 column 3, line 52 -column 5, line 28 column 5, line 40-42	1,2,9
A	US 5 427 632 A (HENKEL CORP.) 27 June 1995 (1995-06-27) cited in the application abstract	1,10,13
A	US 4 992 116 A (HENKEL CORP.) 12 February 1991 (1991-02-12) column 5, line 3-63	1,10,13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2000

Date of mailing of the international search report

13/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04267

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5858282 A	12-01-1999	AU 1279799 A WO 9927160 A	15-06-1999 03-06-1999
US 5427632 A	27-06-1995	AT 163978 T BR 9407110 A CN 1128053 A,B DE 69408996 D DE 69408996 T EP 0713540 A HK 1007660 A JP 7145486 A SG 52743 A WO 9504169 A US 5449415 A ZA 9405474 A	15-03-1998 27-08-1996 31-07-1996 16-04-1998 08-10-1998 29-05-1996 16-04-1999 06-06-1995 28-09-1998 09-02-1995 12-09-1995 03-03-1995
US 4992116 A	12-02-1991	AT 109518 T AU 635019 B AU 5436290 A BR 9007306 A CA 2049316 A DE 69011326 D DE 69011326 T DK 469034 T EP 0469034 A ES 2061031 T JP 2282486 A KR 140876 B NZ 233347 A WO 9012902 A US 5125989 A	15-08-1994 11-03-1993 16-11-1990 24-03-1992 22-10-1990 08-09-1994 08-12-1994 14-11-1994 05-02-1992 01-12-1994 20-11-1990 15-06-1998 26-11-1991 01-11-1990 30-06-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04267

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/08 C23C22/34

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssynbole)

IPK 7 C09D C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 858 282 A (PPG INDUSTRIES INC.) 12. Januar 1999 (1999-01-12) Spalte 2, Zeile 37-57 Spalte 3, Zeile 52 - Spalte 5, Zeile 28 Spalte 5, Zeile 40-42	1,2,9
A	US 5 427 632 A (HENKEL CORP.) 27. Juni 1995 (1995-06-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1,10,13
A	US 4 992 116 A (HENKEL CORP.) 12. Februar 1991 (1991-02-12) Spalte 5, Zeile 3-63	1,10,13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04267

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5858282 A	12-01-1999	AU 1279799 A	15-06-1999
		WO 9927160 A	03-06-1999
US 5427632 A	27-06-1995	AT 163978 T	15-03-1998
		BR 9407110 A	27-08-1996
		CN 1128053 A,B	31-07-1996
		DE 69408996 D	16-04-1998
		DE 69408996 T	08-10-1998
		EP 0713540 A	29-05-1996
		HK 1007660 A	16-04-1999
		JP 7145486 A	06-06-1995
		SG 52743 A	28-09-1998
		WO 9504169 A	09-02-1995
		US 5449415 A	12-09-1995
		ZA 9405474 A	03-03-1995
US 4992116 A	12-02-1991	AT 109518 T	15-08-1994
		AU 635019 B	11-03-1993
		AU 5436290 A	16-11-1990
		BR 9007306 A	24-03-1992
		CA 2049316 A	22-10-1990
		DE 69011326 D	08-09-1994
		DE 69011326 T	08-12-1994
		DK 469034 T	14-11-1994
		EP 0469034 A	05-02-1992
		ES 2061031 T	01-12-1994
		JP 2282486 A	20-11-1990
		KR 140876 B	15-06-1998
		NZ 233347 A	26-11-1991
		WO 9012902 A	01-11-1990
		US 5125989 A	30-06-1992

"A chromium-free anti-corrosive agent and
an anti-corrosive process"

The present invention relates to a chromium-free organic/inorganic anti-corrosive agent and an anti-corrosive process for treating surfaces of steel, which are optionally provided with a metallic coating of zinc, aluminum, copper, nickel, etc., or of aluminum and its alloys. It is particularly suitable for surface treatment in strip plants (coil-coating) for applying this substrate in the domestic and architectural areas and in the automobile industry.

For the temporary corrosion protection of galvanized or alloy-
10 galvanized steel strips, these are often either simply rubbed with oil or, in the event that more intense corrosive stresses are expected, phosphatized or chromitized. Before receiving a final coating of organic binders (primer, lacquers, electrodeposited lacquers), a multi-stage process is generally performed. When using galvanized metal
15 strips or aluminum and its alloys in the domestic appliance or architectural industries, optionally after previous removal of the oil layer, the metal surface is first provided with an anti-corrosive layer. The best method for anti-corrosive treatment known from the prior art is chromitizing in which the metal surface is coated with a
20 chromium(III) and/or chromium(VI)-containing layer, generally at a rate of about 5 to 15 mg/m². Phosphatizing, as an alternative measure for anti-corrosive treatment, has two kinds of disadvantages. On the one hand the appearance of the metal surface may be altered in an undesirable manner. On the other hand, phosphatizing is a procedure
25 which is very costly in terms of the equipment required because, depending on the substrate material, an additional activation stage and, generally after phosphatizing, a passivating stage is required. Over and above the actual anti-corrosive effect, inorganic coating ensures good adhesion of the primer which is applied thereto. There
30 again, the primer not only has a beneficial effect on the anti-corrosive effect of the inorganic conversion layer, the primer layer in its turn also provides a good adherent substrate for the topcoat lacquer.

To an increasing extent, metal strip producers are supplying sheet metal with a functional preliminary coating which facilitates mechanical processing such as punching, drilling, bending, shaping and/or deep drawing. Only after final assembly of the workpiece is this finally provided with a topcoat lacquer. Functional precoating must provide the sheet metal not only with corrosion-inhibiting properties but also properties which facilitate mechanical processing. In order to produce these layers, processes based on chromium-containing inorganic/organic compositions and also chromium-free, exclusively organic preparations are known, wherein the latter have only a limited anti-corrosive effect.

In the automobile industry, galvanized steel sheeting which has been precoated with thin organic films is being used to an increasing extent. These substrates ensure a good anti-corrosive effect, to be precise even in the bodywork sector, which cannot be achieved in a conventional lacquering process, or only with difficulty. The use of these types of precoated materials enables cost-intensive secondary anti-corrosive measures such as cavity sealing and joint sealing to be reduced or even avoided altogether. To facilitate the subsequent processing steps such as spot welding or electrodeposition lacquering, the organic films frequently also contain pigments and fillers which increase the electrical conductivity. These types of materials are known, for example, under the names Durasteel™, Bonazinc™, Durazinc™ or Granocoat™. Materials coated in this way have for example, over a conversion layer which is a chromating or phosphating layer, a thin organic coating which consists, for example, of epoxide or polyurethane resins, polyamides or polyacrylates. The organic layers are generally applied with a thickness of about 0.3 to about 5 µm. These coatings on metal strips are generally produced in a two-stage process which is costly in terms of equipment, in which first the inorganic conversion layer is produced and then the organic polymer film is applied in a second treatment stage.

It is known that attempts have already been made to use single stage coating processes in which the inorganic conversion treatment and coating with an organic polymer film take place in a single treatment solution.

For example, US-A-5 344 504 describes a coating process for galvanized steel in which the substrate is brought into contact with a treatment solution with the following composition: 0.1 to 10 g/l of a tetrafluoro or hexafluoro acid of boron, silicon, titanium and zirconium or hydrofluoric acid, about 0.015 to about 6 g/l of cations of cobalt,

copper, iron, manganese, nickel, strontium or zinc and optionally up to about 3 g/l of a polymer selected from polyacrylic acid, polymethacrylic acid and their esters. The pH of this treatment solution is within the range from about 4 to about 5.

5

WO 95/14117 also describes a process for treating surfaces of zinc or aluminum or their alloys. In this case, the surfaces are brought into contact with a treatment solution with a pH of less than 3 which contains a complex between a metal oxoion and a heteroion. The metal
10 oxoion is selected from molybdate, tungstate and vanadate. The heteroion is selected from phosphorus, aluminum, silicon, manganese, magnesium, zirconium, titanium, tin, cerium and nickel. Furthermore, the treatment solution also contains an organic film-producer which is compatible with the other components in the solution. Suitable film-
15 producers may be, for example, polyacrylates such as in particular polymers of methyl methacrylate, n-butyl acrylate, hydroxethyl acrylate and glycerinepropoxy triacrylate.

EP-A-694 593 recommends the treatment of metal surfaces with a
20 treatment solution which contains the following components: an organic polymer or copolymer in which 0.5 to 8 % of the monomers contain groups which can form compounds with metal ions, complex cations or anions of aluminum, calcium, cerium, cobalt, molybdenum, silicon, vanadium, zirconium, titanium, trivalent chromium and zinc, an oxidising agent
25 such as nitric acid, perchloric acid and hydrogen peroxide and an acid such as oxalic acid, acetic acid, boric acid, phosphoric acid, sulfuric acid, nitric acid and hydrochloric acid.

WO 95/04619 discloses the treatment of metal surfaces with a treatment
30 solution which contains at least the following components: fluoro complexes of titanium, zirconium, hafnium, silicon, aluminum and boron, metal ions selected from cobalt, magnesium, manganese, zinc, nickel, tin, copper, zirconium, iron and strontium, phosphates or phosphonates and also water-soluble or water-dispersible organic film-producers.

35

EP-A-792 922 describes a chromium-free corrosion inhibiting coating composition for aluminum or aluminum alloys which contains a film-producing organic polymer and (i) a salt selected from esters of rare earth metals, alkali and alkaline earth metal vanadates and also (ii) a
40 borate salt of an alkaline earth metal. Epoxides including polyimide-based epoxides, polyurethanes, acrylic polymers and alkyd-based systems are mentioned, for example, as preferred polymers. This coating composition thus has to contain, in addition to the organic film-producer, at least one borate and another component which may be a
45 vanadate.

EP-A-685534 describes a process for protecting a steel substrate by means of a thin film of an organic/inorganic hybrid polymer based on an alkoxysilane, another condensable organometal compound of the formula $M(OR)_4$ and also (meth)acrylic acid and a polymerisation initiator. The coating is produced by thermal polymerisation or photopolymerisation. Zirconium and titanium are mentioned as metals for the organometal compound. It is stated that a film of this type protects steel substrates against corrosion and oxidation; in addition the substrate is intended to be protected by this coating against shock and other effects.

WO 98/47631 describes a process for improving defective pretreated metal surfaces. For this, an aqueous acid solution which contains fluorometalate anions, divalent or tetravalent cations of cobalt, magnesium, manganese, zinc, nickel, tin, copper, zirconium, iron and strontium, phosphorus-containing inorganic oxoanions and phosphonate ions and a water-soluble and/or water-dispersible organic polymer and/or a polymer-producing resin is applied to the defective metal surface. The document provides no data about whether these types of compositions are also suitable for the first-time coating of non-precoated metal strips.

Still unpublished DE-A-1 9754108.9 describes a chromium-free aqueous anti-corrosive agent for treating surfaces of galvanized or alloy galvanized steel and of aluminum. It contains, as essential components, hexafluoro anions of titanium and/or zirconium, vanadium ions, cobalt ions, phosphoric acid and also preferably in addition an organic film-producer, in particular one based on polyacrylate. This anti-corrosive agent is particularly suitable for the anti-corrosive treatment of metal strips.

Despite this extensive prior art, there is still a need for improved coating processes for metal surfaces in which an inorganic passivating layer and also a thin organic polymer layer can be applied to the metal surfaces in the same treatment step. The coating is intended to facilitate the punching out and reshaping of structural parts made from the coated metal strips. Furthermore, the layers on the metal substrate should withstand further manufacturing steps up to assembling the products, such as cleaning, optionally phosphatizing, riveting and welding and either be overpaintable with a topcoat lacquer or be coatable with an electrodeposition lacquer. For protection of the environment and health and safety at work reasons, the treatment process should be performable without the use of chromium compounds and if possible with the exclusion of organic solvents. The main fields of

application are the initially mentioned domestic appliance and architectural industries and also the automobile industry.

This object is achieved, according to the invention, as stated in the claims. It consists substantially in the provision of a chromium-free anti-corrosive agent containing water and

- a) 0.5 to 100 g/l of hexafluoro anions of titanium(IV), silicon(IV) and/or zirconium(IV),
- 10 b) 0 to 100 g/l of phosphoric acid,
- c) 0 to 100 g/l of one or more compounds selected from cobalt, nickel, vanadium, iron, manganese, molybdenum and tungsten,
- d) 0.5 to 30 wt.% of at least one water-soluble or water-dispersible film-producing organic polymer or copolymer (with respect to
- 15 active substance),
- e) 0.1 to 10 wt.% of an organophosphonic acid,
- f) optionally further auxiliary substances and additives.

The invention also provides a process for the anti-corrosive treatment of steel which is optionally provided with a metallic coating of zinc, aluminum, copper, nickel or similar metals, or aluminum or its alloys, which includes the following essential process steps:

- a) the surface of the substrate is placed in contact with an anti-corrosive agent of the type mentioned above for a period between
- 25 0.5 and 60 seconds at a treatment temperature between 10 and 50°C, preferably between 15 and 35°C; the treatment temperature may be adjusted by supplying heat via the workpiece or the treatment solution,
- 30 b) excess anti-corrosive agent is optionally removed from the surface and
- c) the item is heated for a period from 1 to 120 seconds, by an appropriate heat supply, wherein peak metal temperatures between
- 35 50°C and 150°C should be reached, wherein cross-linking of the polymer film and the anchoring thereof to the metal surface takes place at the same time.

In a preferred manner, the anti-corrosive agent is applied to the workpiece surface, preferably metal strip surface, by

40 flooding/squeezing, spraying/squeezing or by an appropriate wiper or roller method of application.

The preferred concentration ranges for components a) to e) in the anti-corrosive agent are:

- a) 5-50 g/l of hexafluoro anions of titanium(IV), silicon(IV) and/or zirconium(IV),
 - b) 0-50 g/l of phosphoric acid,
 - c) 0-40 g/l of ions of cobalt, nickel, vanadium, iron, manganese, molybdenum, tungsten,
 - d) 5-30 wt.% of one or more film-producing organic polymers or copolymers (with respect to active substance),
 - e) 0.1-10 wt.% of an organophosphonic acid.
- 10 The pH of the anti-corrosive agent is within the range 0.5 to 4.0, preferably within the range 0.7 to 2.5. An acid agent of this type partly dissolves the metal surface being treated so that a treatment bath which has already been in use for some time may contain additional cations which arise from the metal substrates being treated. Examples
- 15 of these are zinc, aluminum, iron, nickel, silicon, lead and copper.

A person skilled in the art is familiar with the fact that the previously mentioned components, in particular the inorganic compounds, can enter into reactions with each other so that they are present in

20 the treatment solution in the form which is stable under the conditions mentioned for pH. As an example, some of the hexafluoro anions are present in the form of the free acid.

Numerous compounds are suitable for use as film-forming organic

25 polymers or copolymers, but they must satisfy two essential selection criteria. On the one hand they must be soluble or dispersible in sufficient concentration in the strongly acid aqueous solution, which also contains polyvalent inorganic ions, without this leading to coagulation and/or precipitation of the polymer constituents. On the

30 other hand, they must contain at least some cross-linkable groups which enable the polymer layer to cross-link and adhere to the substrate sufficiently well within a short time as a result of the supply of heat.

35 Concrete examples of film-producing polymers are epoxide resins, aminoplastic resins (e.g. melamine/formaldehyde resins, urea/formaldehyde resins), tannins, phenol/formaldehyde resins, polymers of vinylphenol with sufficient alkyl or substituted alkyl-aminomethyl groups in the phenolic ring to ensure the water-solubility

40 or water-dispersibility of the polymer. Other examples are water-soluble or water-dispersible polyurethane polymers, acrylate homopolymer and in particular copolymer dispersions, methacrylate homopolymer and/or copolymer dispersions and butadiene copolymer dispersions or styrene copolymer dispersions. In particular, the

45 copolymers based on olefinically unsaturated monomers may contain

cross-linkable comonomers known per se. The following may be mentioned by way of example: acrylic acid, methacrylic acid, glycidyl/(meth)acrylate, acrylamide, N-methylolacrylamide, N,N-bis-alkoxymethyl (meth)acrylamide and similar thermally cross-linkable groups, wherein the alkoxy groups may contain 1 to 4 carbon atoms. Furthermore, cross-linking agents known per se may be used in the form of epoxide resins, urea derivatives or (blocked) polyisocyanates or oligomeric derivatives thereof. Self-cross-linking or externally cross-linkable (meth)acrylate dispersions or emulsions or combinations of these with epoxide resins and/or copolymers of 4-hydroxystyrene are particularly preferred. The last-mentioned copolymers may be represented by the following general formula: $\gamma-(R^1-N-R^2\text{-aminomethyl})\text{-4-hydroxy-styrene}$, wherein γ is 2, 3, 5 or 6 and R^1 is an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, preferably a methyl group and R^2 can be represented by the following general formula: $H(CHOH)_nCH_2-$, wherein n is an integer between 1 and 7, preferably between 3 and 5. The average molecular weight of the previously mentioned polymers is normally in the range between 600 and 20,000, preferably between 800 and 6,000. The molecular weights of water-soluble polymers are more likely to be found in the lower range, while the molecular weights of the water-dispersible polymers are generally found in the middle to upper range. Further suitable film-producing organic (co)polymers are mentioned in T. Brock, M. Groteklaes, P. Mische, "Lehrbuch der Lacktechnologie", Vincentz-Verlag, 1998 in section 2.1.4 or section 3.5. The binders mentioned there are express constituents of this application.

Another important constituent of the compositions are organophosphonates, concrete examples being the following phosphonic acids and diphosphonic acids:

30

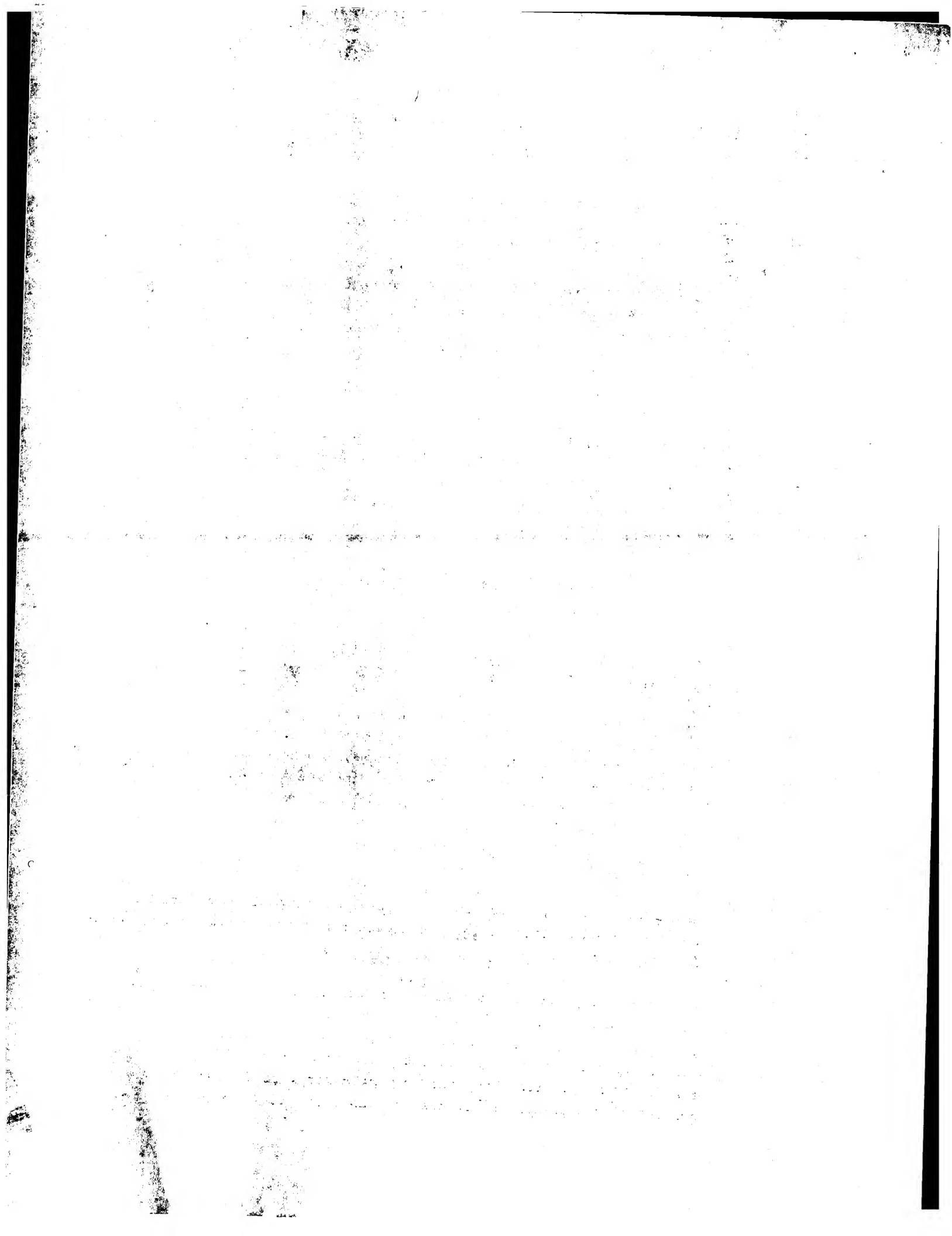
- 1-hydroxy-1-phenylmethane-1,1-diphosphonic acid
- 1-hydroxy-1-phenylmethane-1,1-diphosphonic acid. $2H_2O$
- p-hydroxyphenyl-1-aminomethane-1,1-diphosphonic acid
- 35 p-hydroxyphenyl-1-hydroxymethane-1,1-diphosphonic acid. H_2O
- 1-hydroxy-1-phenylmethane-1,1-diphosphonic acid. H_2O , Na_2 salt
- 1-hydroxyphenylmethane-1,1-diphosphonic acid. H_2O
- 1-amino-1-phenylmethane-1,1-diphosphonic acid
- 4-aminophenyl-1-hydroxymethane-1,1-diphosphonic acid. H_2O
- 40 p-aminophenyl-1-aminomethane-1,1-diphosphonic acid
- p-chlorophenylmethane-1,1-diphosphonic acid
- 1-chloro-1-phenylmethane-1,1-diphosphonic acid. $2H_2O$
- p-chlorophenyl-1-hydroxymethane-1,1-diphosphonic acid. $2H_2O$
- 1-chlorophenylmethane-1,1-diphosphonic acid. H_2O
- 45 p-chlorophenyl-1-chloromethane-1,1-diphosphonic acid

- 4-chlorophenyl-1-chloromethane diphosphonic acid.2H₂O
 p-hydroxyphenylaminomethylene diphosphonic acid, Na₂ salt
 p-hydroxyphenyl-1-aminomethane-1,1-diphosphonic acid, containing methylol
- 5 3,4-dimethylphenyl-1-chloromethane diphosphonic acid
 3,4-dimethylphenyl-1-hydroxymethane diphosphonic acid
 3,4-dimethylphenylaminomethane diphosphonic acid
 3,4-dimethylphenyl-1-chloromethane-1,1-diphosphonic acid.2H₂O
 4-dimethylaminophenyl-1-hydroxymethane diphosphonic acid
- 10 4-(N-benzyl-N,N-dimethylamino)-phenyl-1-hydroxymethane diphosphonic acid
 4-trimethylaminophenyl-1-hydroxymethane diphosphonic acid
 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-aminomethane-1,1-diphosphonic acid
 1-bis-(N-hydroxymethyl)-amino-1-phenylmethane-1,1-diphosphonic acid
- 15 3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl-hydroxymethane diphosphonic acid
 3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl-aminomethane diphosphonic acid
 1-amino-1-cyclohexylmethane-1,1-diphosphonic acid
 1-hydroxy-1-cyclohexylmethane-1,1-diphosphonic acid, Na salt
 1-hydroxy-1-cyclohexylmethane-1,1-diphosphonic acid, Na₂ salt
- 20 [4-(aminomethyl)-cyclohexyl]-1-hydroxymethane-1,1-diphosphonic acid
 4-methoxybenzoylacetonitrile, phosphonylated
 N-(hydroxymethyl)-1-aminoethane-1,1-diphosphonic acid
 1,3-diaminopropane-1,1-diphosphonic acid
 3-dimethylamino-1-aminopropane-1,1-diphosphonic acid
- 25 3-monomethylamino-1-aminopropane-1,1-diphosphonic acid
 3-(N-dodecylamino)-1-aminopropane-1,1-diphosphonic acid
 3-(N,N-dodecylmethylamino)-1-aminopropane-1,1-diphosphonic acid
 3-(N-dodecylamino)-1-aminopropane-1,1-diphosphonic acid.HX (X=halogen)
 3-(N-dimethyldodecylamino)-1-aminopropane-1,1-diphosphonic acid.methyl
- 30 iodide
 2-amino-2-methyl-1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid
 3-amino-1-hydroxy-3-phenylpropane-1,1-diphosphonic acid
 3-amino-3-phenyl-1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid
 3-diethylamino-1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid
- 35 3-N,N-dimethylamino-1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid
 3-N-bis-(hydroxyethyl)-amino-1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid
 3-(N-dodecylamino)-1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid
 1,3-dihydroxy-3-phenylpropane-1,1-diphosphonic acid
 3-N,N-dimethylaminopropionic acid.HCl
- 40 3-dimethylamino-1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid, Na salt
 1,3-dihydroxypropane-1,1-diphosphonic acid, Na₂ salt
 1-hydroxy-3-diethylaminopropane-1,1-diphosphonic acid, Na salt
 1,3-dihydroxy-3-phenylpropane-1,1-diphosphonic acid, Na₂ salt
 1,3-diaminobutane-1,1-diphosphonic acid
- 45 1-hydroxy-3-aminobutane-1,1-diphosphonic acid

- 3-monoethylamino-1-aminobutane-1,1-diphosphonic acid
- 4-amino-1-hydroxybutane-1,1-diphosphonic acid
- 4-N,N-dimethylamino-1-hydroxybutane-1,1-diphosphonic acid
- 6-amino-1-hydroxyhexane-1,1-diphosphonic acid
- 5 1,6-dihydroxyhexane-1,1-diphosphonic acid
- 1,6-dihydroxyhexane-1,1-diphosphonic acid, Na₂ salt
- 1,11-dihydroxyundecane-1,1-diphosphonic acid
- 11-amino-1-hydroxyundecane-1,1-diphosphonic acid
- n-propylphosphonic acid
- 10 butyl-1-phosphonic acid
- hexyl-1-phosphonic acid
- octyl-1-phosphonic acid
- decane-1-phosphonic acid
- dodecyl-1-phosphonic acid
- 15 tetradecyl-1-phosphonic acid
- octadecyl-1-phosphonic acid
- octadecane monophosphonic acid, Na salt
- eicosane monophosphonic acid, Na salt
- t-1,2-diaminocyclohexane tetrakis(methylenephosphonic acid)
- 20 glucamine-bis(methylenephosphonic acid)
- glucamine-bis(methylenephosphonic acid), Na salt
- 1-ureidoethane-1,1-diphosphonic acid
- methylenephosphonylated uramil
- pyrimidyl-2-aminomethane diphosphonic acid
- 25 pyridyl-2-aminomethylene diphosphonic acid
- N,N'-dimethylureidomethane diphosphonic acid
- N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N',N'-trismethylene-phosphonic acid
- N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N',N'-trismethylene-phosphonic acid.H₂O
- 30 aminoacetic acid-N,N-dimethylenephosphonic acid
- 1,2-diaminopropane tetrakis(methylenephosphonic acid)
- 2-hydroxypropane-1,3-diamine tetrakis(methylenephosphonic acid)
- 5-hydroxy-3-oxa-1-aminopentane bis(methylenephosphonic acid)
- imino-bis(methylenephosphonic acid)
- 35 nitrosamine of imino-bis(methylenephosphonic acid)
- nitrosamine of imino-bis(methylenephosphonic acid), Na₂ salt
- γ,γ-diphosphono-N-methylbutyrolactam
- amidinomethylene diphosphonic acid
- formylaminomethane diphosphonic acid
- 40 2-iminopiperidone-6,6-diphosphonic acid.H₂O
- 2-iminopyrrolidone-5,5-diphosphonic acid
- N,N'-dimethyliminopyrrolidone-5,5-diphosphonic acid
- 1-methyl-2-pyrrolidone-5,5-diphosphonic acid
- aminodiacetic acid-N-methylphosphonic acid
- 45 1,3-dihydroxy-2-methylpropane-N,N-dimethylenephosphonic acid

- 1,2-dihydroxypropane-3-amino-bis(methylenephosphonic acid)
- 2-hydroxypropane-1,3-diamine tetrakis-(methylenephosphonic acid)
- 3,6-dioxa-1,8-diaminooctane tetrakis-(methylenephosphonic acid)
- 1,5-diaminopentane tetrakis(methylenephosphonic acid)
- 5 methylamino-dimethylenephosphonic acid
- N-hexylamino-dimethylenephosphonic acid
- decylamino-dimethylenephosphonic acid
- 3-picolyaminodimethylenephosphonic acid.H₂O
- methanephosphonic acid
- 10 methanediphosphonic acid
- methanediphosphonic acid.H₂O, Na₂ salt
- dichloromethanediphosphonic acid.5H₂O, Na₂ salt
- tetraisopropyl dichloromethanediphosphonate
- 1,1-diphosphonethane-2-carboxylic acid
- 15 ethane-1,1-diphosphonic acid
- ethane-1,1-diphosphonic acid, Na₄ salt
- ethane-1,2-diphosphonic acid
- ethane-1,1,2-triphosphonic acid
- ethylenediphosphonic acid, Na₄ salt
- 20 1,2-diphosphonoethane-1,2-dicarboxylic acid
- 1,2-diphosphonoethane-1,2-dicarboxylic acid.2H₂O
- ethane-1,1,2,2-tetraphosphonic acid.H₂O, hexaguanidine salt
- ethane-1,1,2,2-tetraphosphonic acid, hexaguanidine salt
- ethane-1,1,2,2-tetraphosphonic acid, guanidine salt
- 25 1-phosphonoethane-1,2,2-tricarboxylic acid, K salt
- phosphonoacetic acid
- α-chloro-α-phosphonoacetic acid
- α-phosphonoacetic acid
- 1-phosphonopropane-2,3-dicarboxylic acid
- 30 1-phosphonopropane-1,2,3-tricarboxylic acid, Na₃ salt
- 1-phosphonopropane-1,2,3-tricarboxylic acid.H₂O
- propane-1,1,3,3-tetraphosphonic acid, Na₆ salt
- aminomethane diphosphonic acid
- dimethylaminomethane diphosphonic acid
- 35 N-decylaminomethane-1,1-diphosphonic acid
- N-decylaminomethane diphosphonic acid
- N,N-dimethylaminomethanediphosphonic acid monohydrate
- dimethylaminomethane diphosphonic acid, Na₂ salt
- N-decylaminomethane diphosphonic acid, Na₄ salt
- 40 1-aminoethane-1,1-diphosphonic acid
- 1-amino-2-chloroethane-1,1-diphosphonic acid
- 1-amino-2-phenylethane-1,1-diphosphonic acid
- 1-monomethylaminoethane-1,1-diphosphonic acid
- N-monohydroxymethylaminoethane-1,1-diphosphonic acid
- 45 1-aminopropane-1,1-diphosphonic acid

- 1-aminopropane-1,1,3-triphosphonic acid
- 1-aminobutane-1,1-diphosphonic acid
- 1-aminohexane-1,1-diphosphonic acid
- 1-aminodecane-1,1-diphosphonic acid
- 5 1-aminohexadecane-1,1-diphosphonic acid
- 1-isononanoylamido-1,1-dimethylenemethane phosphonic acid
- stearic acid amido-1,1-dimethylmethane phosphonic acid
- coco fatty acid amido-1,1-dimethylenemethane phosphonic acid
- isononanoic acid amido-1,1-diethylmethane phosphonic acid
- 10 1-aminohexyl-1-phosphonic acid
- 1-aminooctyl-1-phosphonic acid
- 1-hydroxyoctyl-1-phosphonic acid
- 1-hydroxydecyl-1-phosphonic acid
- 1-aminodecyl-1-phosphonic acid
- 15 1-hydroxydecyl/dodecyl-1-phosphonic acid
- 1-hydroxy-1-dodecyl-1-phosphonic acid
- 1-hydroxydodecane-1-phosphonic acid
- 1-hydroxy-3,6,9-trioxadecane-1,1-diphosphonic acid, Na₃ salt
- 12-hydroxy-12-phosphonostearic acid, Na salt
- 20 cocosalkylaminobis(methylenephosphonic acid)
- phosphonylated polyglycol diacid
- 4-ethyl-4-methyl-3-oxo-1-aminohexane-1,1-diphosphonic acid
- 1-hydroxy-3-oxo-4-ethyl-4-methylhexane-1,1-diphosphonic acid
- 1-amino-4-ethyl-4-methyl-3-oxohexane-1,1-diphosphonic acid
- 25 1-hydroxy-3-oxo-4-ethyl-4-methylhexane-1,1-diphosphonic acid.H₂O, Na salt
- 4-ethyl-4-methyl-3-oxohex-1-ene-1,1-diphosphonic acid
- 4-methyl-4-ethyl-3-oxohex-1-ene-1,1-diphosphonic acid, Na salt
- 1-amino-3-oxo-4,4-dimethylheptane-1,1-diphosphonic acid
- 30 1-hydroxy-3-oxo-4,4-dimethylheptane-1,1-diphosphonic acid.H₂O, Na salt
- 4,4-dimethyl-3-oxo-hept-1-ene-1,1-diphosphonic acid
- 4,4-dimethyl-3-oxo-hept-1-ene-1,1-diphosphonic acid, Na salt
- 1-amino-3-oxo-4,4-dimethyldecane-1,1-diphosphonic acid
- aminomethane monophosphonic acid
- 35 toluylaminomethane phosphonic acid
- p-hydroxyphenyl-1-aminomethanephosphonic acid semihydrochloride
- N-ethylamino-(phenylmethanediphosphonic acid)
- 1-benzylamino-1-phenylmethane-1-phosphonic acid
- 1-hydroxyethane monophosphonic acid
- 40 1-hydroxyethane-1-monophosphonic acid, Na₂ salt
- 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP)
- 2-[benzimidazolyl-(2,2)-]-ethane diphosphonic acid monohydrate
- 2-[benzimidazolyl-(2,2)-]-ethane diphosphonic acid
- N-carboxymethane-1-aminoethane-1,1-diphosphonic acid
- 45 1,5-diaminopentane-1,1,5,5-tetraphosphonic acid, trihydrate



- α -octyl-phosphonosuccinic acid
- α -N-dodecylaminobenzylphosphonic acid
- β -trifluoromethyl- β -phosphonobutyric acid
- 1-decylpyrrolidone-2,2-diphosphonic acid
- 5 pyrrolidone-5,5-diphosphonic acid
- 2,2-diphosphono-N-decylpyrrolidone
- γ , γ -diphosphono-N-methylbutyrolactam
- benzene phosphonic acid
- 1,4-thiazine dioxide-N-methane diphosphonic acid
- 10 p-(1,4-thiazine dioxide)-N-phenylene-hydroxymethane diphosphonic acid
- α -(1,4-thiazine dioxide)-N-ethane- α , α -diphosphonic acid
- 3-(1,4-thiazine dioxide)-N-1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid
- 6-(1,4-thiazine dioxide)-N-1-hydroxyhexane-1,1-diphosphonic acid
- 11-(1,4-thiazine dioxide)-N-1-hydroxyundecane-1,1-diphosphonic acid
- 15 phosphonomethanesulfonic acid, Na₃ salt trihydrate
- bis(methylenephosphono)aminoethanesulfonic acid
- tris(methylenephosphono)-acetamido-aminoethanesulfonic acid
- azacyclopentane-2,2-diphosphonic acid
- N-methylazacyclopentane-2,2-diphosphonic acid
- 20 N-decylazacyclopentane-2,2-diphosphonic acid
- N-tetradecylazacyclopentane-2,2-diphosphonic acid
- azacyclohexane-2,2-diphosphonic acid
- 1-(4,5-dihydro-3H-pyrrole-2-yl)-pyrrolidinylidene-2,2-diphosphonic acid
- hydroxymethane diphosphonic acid, Na₂ salt
- 25 1-oxaethane-1,2-diphosphonic acid undecanehydrate, Na₄ salt
- 1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid
- 1-hydroxypropane-1,1-diphosphonic acid, Na₄ salt
- 1-hydroxybutane-1,1-diphosphonic acid heptadecanehydrate
- 1-hydroxybutane-1,1-diphosphonic acid, Na₃ salt
- 30 1-hydroxypentane-1,1-diphosphonic acid, Na₄ salt
- 1-hydroxyoctane-1,1-diphosphonic acid, Na₄ salt
- cyclic tetraphosphonic acid, Na₄ salt
- hexamethyl ester of cyclic tetraphosphonate
- cyclic HEDP tetradecahydrate, Na₆ salt

35

In a preferred way, those representatives of this class of substances are used which contain at least one phosphonic acid group and at least one polar function.

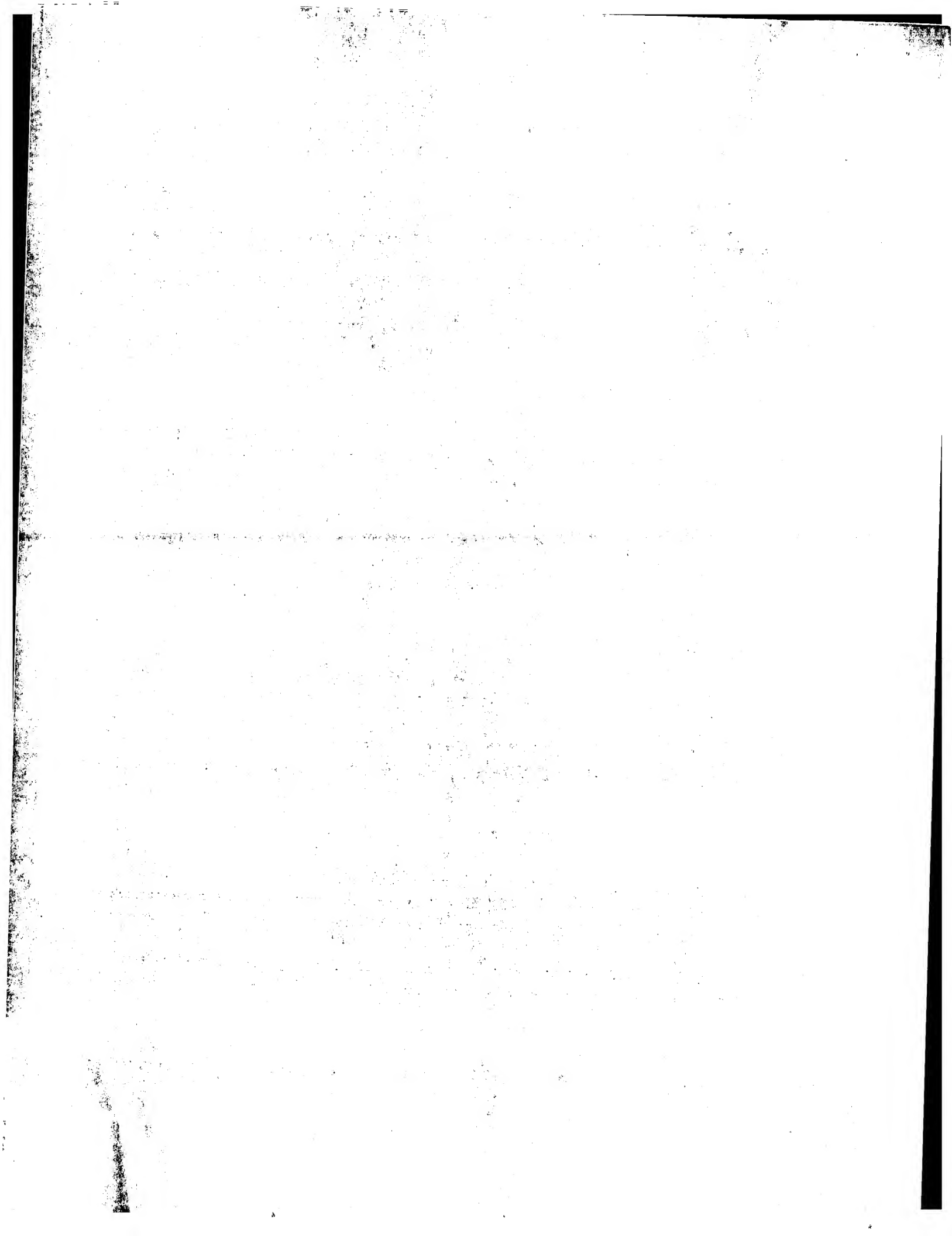
- 40 As further additives, compositions according to the invention may contain conductivity pigments or conductive fillers such as e.g. iron phosphide (Ferrophos), vanadium carbide, titanium nitride, carbon black, graphite, molybdenum sulfide or else barium sulfate doped with tin or antimony. Iron phosphide is particularly preferred. The
- 45 conductivity pigments or fillers are added in order to improve the

- weldability or to improve coating with an electrodeposition lacquer. In addition, silica suspensions, in particular when using anti-corrosive agents for aluminum substrates, may be used. These inorganic auxiliary substances should be present in a finely divided form, that is with
- 5 average particle diameters of between 0.005 and 5 μm , preferably between 0.05 and 2.5 μm . The auxiliary substances are used in proportions of between 0.1 and 30 wt. %.
- 10 Furthermore, the compositions may contain additives to improve the shaping processes, these being, for example, wax-based derivatives based on natural or synthetic waxes, e.g. polyethylene or polytetrafluoroethylene (PTFE) waxes or wax derivatives.
- 15 The pH of the solutions being applied, that is the original composition or a variant diluted with more water, is between 0.5 and 4.0, preferably between 0.7 and 2.5. When applying in particular to metal strip surfaces, the application solution is applied in a manner known per se by roller application (chem-coating), wiping,
- 20 immersion/squeezing or spraying/squeezing to an, optionally metal-coated, steel strip or (alloyed) aluminum strip. Application is performed at temperatures between 10 and 50°C, preferably between 15 and 35°C. The temperature may be adjusted by supplying heat via the workpiece or the treatment solution. Finally, due to appropriate
- 25 management of the heat supply, the formation of a film and cross-linking of this film and anchoring to the metallic surface all take place at the same time. For this to occur, peak metal temperatures (PMT) of 50 to 150°C are achieved for a period of between 1 and 120 seconds, preferably between 1 and 30 seconds. The weight per unit area
- 30 of the coating after drying is then 0.1 to 5, preferably 0.5 to 2.0 g/m².

The layers produced in this way may be coated with the conventional lacquer systems used in the domestic appliance and/or architectural

35 sectors, that is the application of a liquid primer followed by coating with a liquid topcoat may be performed, or else powder coating with a single-layered lacquer may take place. Furthermore, the anti-corrosive layer according to the invention may be coated directly, that is without the application of a primer, with typical strip topcoats. The

40 layers produced in this way protect the metal sheeting and provide adequate protection against corrosion. Thus, for example, when coating (alloy) galvanized steel, the salt spray test in accordance with DIN 50021 SS is withstood for more than 250 hours. Likewise, in the case of (alloyed) aluminum, a salt spray test in accordance with DIN 50021 ESS



is successfully withstood for more than 250 hours. Also, a climate-controlled test in accordance with DIN 50017 KK for (alloy) galvanized steel is withstood for more than 3 weeks without the formation of white rust. The corrosion resistance of materials which have been treated
 5 with the anti-corrosive compositions according to the invention, with or without a primer coating, achieve the values which can be achieved with a conventional treatment. The reshaping behaviour is improved when compared with substrates which have not been coated in accordance with the invention, furthermore substrates coated in accordance with the
 10 invention can be cataphoretically lacquered under the same conditions and with the same results as materials which have been phosphatized in the way typically used in the automobile industry. The process according to the invention may also be used instead of traditional chromating and phosphating processes when subsequent coating with a
 15 further anti-corrosive layer such as Granocoat™ and the like is intended to be performed.

If treatment according to the invention takes place immediately after a metallic finishing process, e.g. electrolytic galvanizing or hot melt
 20 dip galvanizing of the steel strips, then the strips may be placed in contact with the treatment solution according to the invention without first being cleansed. However, if the metal strips to be treated have been stored and/or transported prior to coating according to the invention, then they have generally been provided with anti-corrosive
 25 oils or at least have been so heavily contaminated that cleansing is required prior to coating according to the invention. This may take place using normal weakly to strongly alkaline cleansers; in the case of aluminum and its alloys also with acid cleansers.

30 When being applied to aluminum and aluminum alloys, the anti-corrosive composition according to the invention may also contain very low concentrations of organophosphonic acid and optionally may contain no organophosphonic acid.

35 The invention is explained in more detail in the following by using a few working examples. All data relating to amounts in the compositions are parts by weight unless stated otherwise.

The individual components listed in table 1 are generally mixed in the
 40 sequence given and at room temperature.

Table 1

Example	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Distilled water	73.5	62.4	50.6	74.6	75.8	53.0	53.6	62.0	52.6	62.0	52.7	53.2	52.6	52.0	74.5
H ₃ PO ₄ (75 %)	3.5	3.5	3.5	-	-	6.3	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	-
H ₂ TiF ₆ (50 %) ¹⁾	5.0	5.0	5.0	1.8	1.4	4.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	1.8
modified polyvinylphenol ²⁾	5.0	5.0	3.6	2.6	2.0	3.2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.6
MnCO ₃	-	2.1	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ ³⁾	-	-	-	0.7	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7
basic Zr carbonate	-	-	-	0.3	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
(meth)acrylate copolymer ⁴⁾	-	-	-	20.0	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.0
(meth)acrylate copolymer ⁵⁾	13.0	22.0	36.3	-	-	30.4	30.0	18.0	28.0	18.0	28.0	28.0	28.0	33.0	-
wax emulsion ⁶⁾	-	-	-	-	-	2.6	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	-	-
organophosphonic acids	-	-	-	-	-	-	-	3.6	-	-	-	-	-	-	-
1-amino-1,1-diphosphonic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
aminotrimethylene phosphonic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-
1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.6	-	-	-	-	0.1
2-hydroxyphosphonoacetic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9	-	-	-	-
oligomaleic phosphonic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.4	-	-	-

phosphinoacrylic acid

2-phosphonobutane-

1,2,4-tricarboxylic acid

॥

8) anti-corrosive effect

Table 1 continued:

1. Similar results are obtained with H₂SiF₆ and H₂ZrF₆
2. Poly-(5-vinyl-2-hydroxybenzenzyl)-N-methylglucamine, about 30 % solids
3. Aqueous silica suspension, about 12 % solids
4. (Meth)acrylate copolymer of C₁ to C₄ esters of (meth)acrylic acid with N-alkylolacrylamide groups, about 46.5 % solids, viscosity 36 mPas/25°C, MFT 15°C
5. Self-cross-linking non-ionic acrylic resin dispersion with N-alkylolacrylamide groups and free carboxyl groups, about 45.5 % solids, viscosity 600 mPas/25°C, Tg 33°C
6. Wax emulsion based on polyethylene and paraffins, about 40 % solids
7. Other organophosphonic acids used were e.g. 1,2-diaminopropane tetrakis(methylenephosphonic acid), diethylenetriamine pentakis(methylenephosphonic acid), ethylenediamine tetrakis(methylenephosphonic acid), N-carboxymethane-1-aminoethane-1,1-diphosphonic acid
Test according to DIN 50021 SS, white rust attack < 5 % of area after 100 h
8. Additional coating with PUR/PA coil-coating topcoat, 20 µm, test according to DIN 50021 ESS, creepage at test scratch in mm.

Examples 1 to 3 and 6 and 7 listed in table 1 are not in accordance with the invention, they exhibit significant attack by white rust on galvanized steel after about 1005 hours in the test according to DIN 50021 SS. Examples 4, 5 and 15 give good results for anti-corrosive effect on aluminum, examples 8 to 14 give good results for anti-corrosive effect on galvanized steel.

Claims

1. A chromium-free anti-corrosive agent for single-stage coating of metal substrates, containing
 - a) 0.5 to 100 g/l of hexafluoro anions of titanium(IV), silicon(IV) and/or zirconium(IV),
 - b) 0 to 100 g/l of phosphoric acid,
 - c) 0 to 100 g/l of one or more compounds of cobalt, nickel, vanadium, iron, manganese, molybdenum or tungsten,
 - d) 0.5 to 30 wt.% of at least one water-soluble or water-dispersible film-producing organic polymer or copolymer,
 - e) 0.1 to 10 wt.% of an organophosphonic acid,
 - f) optionally further auxiliary substances and additives.
2. An anti-corrosive agent as claimed in claim 1, wherein the film-producing (co)polymer is selected from epoxide resins, styrene copolymers, butadiene copolymers, polyurethanes, melamine resins, (meth)acrylate polymers or mixtures of these.
3. An anti-corrosive agent as claimed in claim 2, wherein the film-producing (co)polymer(s) contain(s) cross-linkable functional groups.
4. An anti-corrosive agent as claimed in claim 3, wherein it also contains a cross-linking agent.
5. An anti-corrosive agent as claimed in at least one of

the preceding claims, wherein it contains 0.1 to 30 wt.% of a conductivity pigment and/or a further inorganic auxiliary substance as a further additive.

- 5 6. An anti-corrosive agent as claimed in claim 5, wherein the conductivity pigment is selected from carbon black, graphite, molybdenum sulfide, doped barium sulfate, iron phosphide, vanadium carbide, titanium nitride.
- 10 7. An anti-corrosive agent as claimed in claim 5 or 6, wherein the conductivity pigment or the further inorganic auxiliary substance has an average particle diameter of 0.005 to 5 μm , preferably 0.05 to 2.5 μm .
- 15 8. An anti-corrosive agent as claimed in at least one of the preceding claims, wherein it contains shaping aids based on natural or synthetic waxes, e.g. polyethylene or polytetrafluoroethylene waxes and/or waxes or wax derivatives as further additives.
- 20 9. An anti-corrosive agent as claimed in at least one of the preceding claims, wherein it has a pH in the range 0.5 to 4.0, preferably 0.7 to 2.5.
- 25 10. A process for the anti-corrosive treatment of (optionally metal-coated) steel or aluminum or its alloys, wherein
- 30 a) the surface of the metal is placed in contact with an anti-corrosive agent as claimed in at least one of the preceding claims for a period between 0.5 and 60 seconds,
- b) excess anti-corrosive agent is optionally removed from the surface and
- 35 c) the treated substrate is heated to peak metal temperatures between 50°C and 150°C for a period of 1 to 120 seconds by the appropriate supply of

heat, wherein cross-linking of the polymer film and its anchoring to the metal surface take place at the same time.

5 11. A process as claimed in claim 10, wherein the metallic coating of steel is selected from hot-melt dip galvanizing, alloy galvanizing, electrolytic galvanizing, copper plating, nickel plating or aluminization.

10

12. A process as claimed in claim 10 or 11, wherein the corrosion protection agent is applied to the surface of the workpiece by flooding/squeezing, spraying/squeezing or suitable wiper or roller methods
15 of application.

15

13. A steel or aluminum strip coated by a process as claimed in claim 10 or 11, wherein the weight per unit area of the layer is between 0.1 and 5, preferably
20 between 0.5 and 2.0 g/m².

20

14. A process for the anti-corrosive treatment of aluminum as claimed in one of claims 10 to 13, wherein the anti-corrosive agent as claimed in claims 1 to 9
25 contains no organophosphonic acid.

25

15. A steel or aluminum strip coated by a process as claimed in claims 10 to 14, wherein a lacquer undercoat (primer) is not required when coating in a
30 coil-coating process.

30

Abstract

A chromium-free aqueous anti-corrosive agent suitable for the production of thin organic layers on surfaces of steel, metal-coated (e.g. galvanized or alloy galvanized) steel and also of aluminum. It contains, as essential components

- 5 a) 0.5 to 100 g/l of hexafluoro anions of titanium(IV), silicon(IV) and/or zirconium(IV),
- b) 0 to 100 g/l of phosphoric acid,
- c) 0 to 100 g/l of one or more compounds of cobalt, nickel, vanadium, iron, manganese, molybdenum or
10 tungsten,
- d) 0.5 to 30 wt.% of at least one water-soluble or water-dispersible film-producing organic polymer or copolymer,
- e) 0.1 to 10 wt.% of an organophosphonic acid,
- 15 f) optionally further auxiliary substances and additives.

These compositions are particularly suitable for the anti-corrosive treatment of metal strips and are preferably applied so that a dry layer with a weight per unit area of
20 0.1 to 5 g/m² is produced on the surface.

